

Bestimmung prozessrelevanter Eigenschaften für die Gefriertrocknung in der Nassholzkonservierung

Dissertation

der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste Stuttgart
zur Erlangung des Grades

einer Doktorin der Philosophie

vorgelegt von

Ingrid Maria Stelzner, geb. Wiesner

Tag der mündlichen Qualifikation: 07. Februar 2017

Prorektor:

1. Betreuer/Gutachter:

2. Betreuer/Gutachter:

Prof. Dr. Nils Büttner

Prof. Dr. Gerhard Eggert

Prof. Dr. Christoph Kregel

Staatliche Akademie der Bildenden Künste
Stuttgart

INHALT

Danksagung	11
Publikationen	13
1 Einleitung	14
2 Archäologisches Nassholz	17
2.1 Der Aufbau von Holz	17
2.2 Der Abbau von Holz	18
3 Die Konservierung von archäologischem Nassholz	23
3.1 Der Zustand von archäologischem Nassholz.....	23
3.2 Ziel der Konservierung.....	28
4 Die Gefriertrocknung	30
4.1 Der Aufbau einer Gefriertrocknungsanlage	30
4.2 Die Anfänge der Gefriertrocknung.....	31
4.3 Gefriertrocknung von archäologischem Nassholz.....	32
4.4 Schritte der Gefriertrocknung.....	34
4.5 Zusammenfassung.....	46
5 Auswahl der Konservierungsmittel	48
5.1 Polyethylenglykol.....	49
5.2 Saccharose.....	51
5.3 D-Mannitol.....	53
5.4 Lactitol MC.....	55
5.5 Trehalose.....	57
5.6 Luviskol K30.....	58
5.7 Klucel EF	59
6 Vergleichende Untersuchungen der Konservierungsmittelleigenschaften	61
6.1 Eigenschaften der Konservierungsmittel	61
6.2 pH-Wert.....	61
6.3 Oberflächenspannung.....	62
6.4 Sorption.....	62
6.5 Quellung.....	63
6.6 Formstabilität	63
6.7 Morphologie.....	64
6.8 Hygroskopizität.....	65
6.9 Ergebnisse	66

7 Vergleichende Untersuchungen der Konservierungseigenschaften für den Gefriertrocknungsprozess.....	70
7.1 Die Rolle der kritischen Temperatur	70
7.2 Gefriertrocknungsmikroskopie.....	71
7.3 Thermische Analyse.....	79
7.4 Dynamische Differenzkalorimetrie	82
7.5 Pulverdiffraktometrie	86
7.6 Zusammenfassung und Interpretation der Ergebnisse.....	88
8 Vergleichende Untersuchungen an archäologischen Objekten.....	94
8.1 Auswahl der Objekte.....	94
8.2 Fundorte der verwendeten Objekte	95
8.3 Bestimmung des Erhaltungszustandes	98
8.4 Konservierung der Probekörper	103
8.5 Beschreibung der konservierten Proben.....	105
8.6 Untersuchung der Dimensionsstabilisierung durch 3D-Scan	106
8.7 Strukturanalyse durch Computertomographie.....	108
8.8 Analyse der Mikrostruktur mit Rasterelektronenmikroskopie	110
8.9 Zusammenfassung.....	113
9 Schlussbetrachtung	115
10 Literaturverzeichnis	118
11 Anhang.....	137
11.1 Abbildungsverzeichnis	137
11.2 Geschichte der Nassholzkonservierung.....	142
11.3 Eigenschaften der Konservierungslösungen.....	144
11.4 Probenmaterial	179

Danksagung

Ich danke meinen beiden Betreuern Prof. Dr. Gerhard Eggert und Prof. Dr. Christoph Krekel, Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart, für die Betreuung und Begutachtung der Arbeit. Zudem danke ich dem Antragsteller Herrn Prof. Dr. Gerhard Eggert für die Möglichkeit mich mit dem Thema der Gefriertrocknung von Feuchtbodenfunden im Rahmen des von der Deutschen Forschungsgemeinschaft geförderten Projektes „Die Bestimmung prozessrelevanter Eigenschaften bei der Gefriertrocknung von Feuchtbodenfunden“ zu vertiefen. Gleichzeitig danke ich Herrn Prof. Dr. Dirk Krause, Herrn Dr. Jörg Bofinger und Frau Dipl. Restauratorin Nicole Ebinger-Rist für die Verortung des Projektes in Räumlichkeiten im Landesamt für Denkmalpflege im Regierungspräsidium Stuttgart.

Mein ganz besonderer Dank geht an Dr. Poul Jensen, von dessen enormen Fachkenntnissen und Erfahrungen ich insbesondere während der Short Scientific Action innerhalb der COST Action IE0601 im Dänischen Nationalmuseum Kopenhagen lernen durfte und wertvolle Hinweise über Holz und dessen Konservierung erhalten habe. Außerdem danke ich Herrn Dr. Helmut Schlichtherle für sein Interesse an meiner Arbeit und die regen und kritischen Diskussionen, in denen er mir seinen hohen Erfahrungsschatz vermittelt hat. Damit hat er mich mich sehr motiviert und ermutigt, denn die Erforschung der Methoden der Nassfundkonservierung und deren praktische Umsetzung sind die Grundlage für die Erhaltung dieser wunderbaren Objekte.

Für wertvolle Diskussionen, die Einführung in die Gefriertrocknungsmikroskopie und Analysen mittels XRD und DSC möchte ich mich ganz besonders bedanken bei Dr. Henning Gieseler und seinen Studenten, Frau Dr. Eva Meister, Dr. Jakob Beirowski, Dr. Peter Stärtzel, Dr. Susanne Hibler und Zixin Huang an der Universität Erlangen-Nürnberg, Institut für pharmazeutische Technologie. Herrn Dipl.-Forstwirt Sebastian Million danke ich für die dendrochronologischen Analysen und Michael Schneider danke ich für die Bereitstellung von Probenmaterial und die Bestimmung der Holzarten. Bei Dr. Nanna Bjerregaard Pedersen, Dänisches Nationalmuseum Kopenhagen, möchte ich mich für die Analyse der mikrobiellen Abbaumechanismen und -verursacher bedanken.

Für die qualitätvollen Fundfotografien danke ich Frau Yvonne Mühleis.

Besondes möchte ich Herrn Prof. Roland Lenz und Herrn Prof. Volker Schaible, Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart für die Unterstützung bei der Präparation der Holzproben zur mikroskopischen Analyse und dem fachlichen Diskurs danken. Frau Carina Justus, M.Sc. und Herrn Tobias Reich, M.Sc. i3Mainz, Institut für Raumbezogene Informations- und Messtechnik – Hochschule Mainz danke ich für die 3D-Scans der Proben und Herrn Markus Wittköpper vom Römisch Germanischen Zentralmuseum Mainz für den humorvollen Austausch.

Frau Anastasia Bayer B.Sc. (Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie) danke ich für die Durchführung der CT-Messungen und Herrn Dr. Jörg Stelzner für die Auswertung der CT-Daten.

Zudem danke ich Jochen Wobser, Vera Dröber und allen anderen, die Interesse an meiner Arbeit hatten.

Mein größter Dank gilt meiner Familie, insbesondere meinem Mann Herrn Dr. Jörg Stelzner, meinem Sohn Eric und Herrn Dr. Wolfgang Wiesner für ihre Geduld und ihre jahrelange Unterstützung.

Publikationen

I. Wiesner/J. Beirowski, A Neolithic shoe from Sipplingen - Technological examination and conservation. In: K. Strætkvern/E. Williams (Hrsg.), Proceedings of the 11th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Greenville 2010. ICOM Committee for Conservation. Working Group on Wet Organic Archaeological Materials (Lulu.com 2012) 531-542.

I. Wiesner/H. Gieseler, Freeze Dry Microscopy - Real-Time Observation of the Drying Process. In: T. Grant/C. Cook (Hrsg.), Proceedings of the 12th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Istanbul 2013. ICOM Committee for Conservation. Working Group on Wet Organic Archaeological Materials (Lulu.com 2016) 417-424.

I. Wiesner/J. Stelzner/S. Million/K. Kuhnt/K. Bott, The First Wheels Go Round Again. In: T. Grant/C. Cook (Hrsg.), Proceedings of the 12th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Istanbul 2013. ICOM Committee for Conservation. Working Group on Wet Organic Archaeological Materials (Lulu.com 2016) 197-198.

I. Stelzner, Transfer into praxis – Evaluation of consolidants for freeze-drying archaeological wood. In: Proceedings of the 13th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Florence 2016. ICOM Committee for Conservation. Working Group on Wet Organic Archaeological Materials, im Druck.

1 Einleitung

Holz, ein Biokompositwerkstoff mit den Hauptbestandteilen Cellulose, Lignin und Polyosen, ist bis heute einer der wichtigsten Rohstoffe. Durch seine Verfügbarkeit, leichte Verarbeitbarkeit und Vielseitigkeit spielt der Werkstoff eine herausragende Rolle in der Menschheitsgeschichte. Auf der Grundlage des Rohstoffs Holz kann Feuer gemacht, ein Haus gebaut, können Werkzeuge oder Waffen konstruiert und sogar Kleidungsstücke gefertigt werden. Arens (2010: 199-200) etwa spricht von einem „hölzernen Zeitalter“, das bis ins 18. Jahrhundert andauerte.

In den archäologischen Wissenschaften sind Objekte aus Holz hervorragende Quellen. Hier erlauben die Studien von Holzartefakten wertvolle Einblicke in die Entwicklung von Umwelt, Wirtschaft und Technik. Durch die Analyse der technomorphologischen Eigenschaften der Objekte kann die Entwicklung der Holzbearbeitung und der Gebrauch der Werkzeuge nachgezeichnet werden. So dokumentieren die in den letzten Jahren aus dem Federseemoor geborgenen Radfunde, bei denen zwei unterschiedliche Herstellungstechniken festgestellt wurden, die Entwicklungsgeschichte des Rades (Schlichtherle 2002: 25-28, 2010: 140-144). Der Werkstoff Holz unterscheidet sich zudem von anderen Werkstoffen dadurch, dass er einmal „gelebt“ hat. Sind die Voraussetzungen für seine Lebensfähigkeit gegeben, hat sich die Pflanze abhängig von seiner Umgebung entwickelt. Aufgrund dessen können beeinflussende Umweltbedingungen rekonstruiert werden und mit deren Hilfe vegetationsgeschichtliche, klimatologische, ökonomische, ökologische oder kulturgeschichtliche Fragen bearbeitet werden. Ein wichtiger Teil der naturwissenschaftlichen Forschung ist die Dendrochronologie bzw. Archäodendrologie (Billamboz 2009: 403-408; Bleicher 2009: 25; Bleicher 2013: 29).

Aufgrund der guten Erhaltungsbedingungen für die sonst vergänglichen organischen Materialien in wassergesättigten und anaeroben Umgebungen, sind diese Fundplätze exzellente Quellen für die archäologische und naturwissenschaftliche Forschung. Aus diesem Grund wurden 2010 insgesamt 111 Fundplätze, 15 davon in Baden-Württemberg, unter dem Titel „Prähistorische Pfahlbauten um die Alpen“ in die Weltkulturerbe-Liste der UNESCO aufgenommen.

Mit der sog. Charta von Valletta 1992, die 2002 in Deutschland ratifiziert wurde (<http://www.denkmalpflege-bw.de>, 30.07.2017), haben sich die unterzeichnenden Staaten darauf geeinigt, ihr kulturelles Erbe, wenn möglich, insitu zu bewahren und zu schützen. Dafür ist das sog. Monitoring (Messung des Wassergehaltes und des Redoxpotentials im Feld) notwendig, um Schäden an den kulturhistorischen Schichten zu vermeiden. Präventive Maßnahmen von Seiten der Denkmalpflege Baden-Württemberg beispielsweise zielen u.a. auf die Erhaltung der Befunde und Funde im Bodensee ab. Die Maßnahmen wurden innerhalb eines internationalen, von der EU geförderten Interreg IV-Projekts „Erosion und Denkmalschutz am Bodensee und Zürichsee“ entwickelt (<http://www.erosion-und-denkmalschutz-bodensee-zuerichsee.eu/projekt.html>, 03.12.2016).

Können archäologische Denkmale durch den Ankauf von Land o.ä. nicht bewahrt werden, erfolgt die kontrollierte Zerstörung des Fundplatzes im Zuge einer archäologischen Ausgrabung. Bei der Bergung der Funde werden ihre Umgebungsbedingungen verändert. So beschleunigt der nun

anwesende Sauerstoff den Abbau. Verringert sich der Feuchtigkeitsgehalt, droht der Verlust der Funde durch irreversible Schrumpfungen und Deformationen.

Die Denkmalpflege steht somit vor einer großen Herausforderung: Holz ist das Fundmaterial, das sich unter den organischen Funden am besten erhält. Somit wurden im Jahr 2012 über 200 Objekte aus Holz mit einer hohen wissenschaftlichen Bedeutung in die archäologische Restaurierung des Landesamtes für Denkmalpflege in Esslingen eingeliefert, mit dem Ziel diese Funde dauerhaft zu bewahren. Zusätzlich ist die Bergung und Bewahrung großformatiger Funde wie Schiffe und Bauhölzer zu bewältigen. Der Anspruch, Funde mit einer wissenschaftlich hohen Bedeutung möglichst unverändert in einen langzeitstabilen Zustand zu überführen, kostet viel Zeit und Geld. In der Historie wurden viele Methoden entwickelt, um die organischen Hinterlassenschaften aus den Feuchtböden zu bewahren.

Seit einigen Jahren etablierte sich in vielen Laboren die zeit- und kostenintensive Gefriertrocknungsmethode als Standard bei der Konservierung von organischen Feuchtbodenfunden. Diese Methode beruht auf dem physikalischen Vorgang der Sublimation, bei dem der Übergang des Wassers von einem Wasser-Konservierungsmittel-Gemisch vom festen in den gasförmigen Zustand erfolgt.

Bereits in den Anfängen der Gefriertrocknung zur Konservierung von archäologischen Feuchtbodenfunden galt die Methode als vielversprechend, aber noch nicht ausreichend entwickelt (Elmer 1978: 133). Ebenso beschreibt O. Nielsen (1987: 143), dass die Gefriertrocknungsmethode noch optimiert werden kann. Trotz zum Teil exzellenter Ergebnisse dokumentieren etwa dunkle, schmierige Objekte, Risse und Zellkollaps der Objekte oder das Aufkochen, Blasenwerfen der Konservierungsmittel die Fehlschläge dieser Technik (z.B. Strætkvern 2001: 87, 90-91, Schlichtherle 2002: 13-19).

Durch Modellierung der bei einer Gefriertrocknung ablaufenden Prozesse konnten bereits einige Vorgaben entwickelt werden (z.B. Jensen u.a. 2009: 417-438; Jones u.a. 2009: 2177-2183). Insbesondere im Canadian Conservation Institute und im Dänischen Nationalmuseum wurde das Verfahren untersucht und weiterentwickelt. Neben mathematischen Modellen (Jensen/Jensen 2006: 156-165) wurden die technischen Anforderungen an eine Gefriertrocknungsanlage formuliert (Jensen u.a. 2009: 417-438). Insgesamt bleibt die Gefriertrocknung ein technisch aufwändiges und langwieriges Verfahren.

Die wichtigste Voraussetzung bei der Gefriertrocknung ist die Kenntnis der kritischen Temperatur. Unterhalb der kritischen Temperatur ist die Lösung Wasser-Konservierungsmittel in einem festen Zustand. Für die Trocknungsdauer ist insbesondere entscheidend, wieviel Wasserdampf produziert wird. Da sich der Druck direkt proportional zu der Temperatur verhält, ist die Sublimationsgeschwindigkeit größer, je höher die Produkttemperatur ist. Dennoch muss die Produkttemperatur unterhalb der kritischen Temperatur (Kapitel 4.4, Seite 34) bleiben, um eine Schädigung des Fundmaterials durch Zellkollaps zu verhindern. In den Konservierungswissenschaften wurde bisher die kritische Temperatur von Lösungen aus Polyethylenglykol durch Thermoanalyse, die Messung der elektrischen Leitfähigkeit

(Schnell/Jensen 2007: 50-58) und die Messung der Druckfestigkeit (Bojesen Koefoed u.a. 1999: 110-115, Strætkvern 2002: 335-350) bestimmt. Die Effizienz der Gefriertrocknung ist von den Rahmenbedingungen der verwendeten Konservierungsmittellösung abhängig.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, zu untersuchen, wie die Gefriertrocknungsmethode durch Anwendung alternativer Konservierungsmittel optimiert werden kann. Hier sollen ausgewählte Konservierungsmittel, basierend auf den Vorarbeiten von Strætkvern (2002: 335-350), Jensen u.a. (2012: 227-243) und Pedersen u.a. (2012: 185-206), auf ihre Eignung getestet werden. Darüber hinaus stehen methodische Ansätze und Techniken aus der pharmazeutischen Technologie zur fachübergreifenden Disposition, um die Eigenschaften der Konservierungsmittel sowie das komplexe Zusammenspiel zwischen Objekt und Konservierungsmethode zu analysieren.

PEG, Keratin, Azelainsäure, Sorbitol und D-Mannitol wurden bereits als alternative Konservierungsmittel für die Gefriertrocknung evaluiert (Strætkvern 2002: 335-350, Jensen u.a. 2012: 227-243, Pedersen u.a. 2012: 185-206). Aufgrund dieser Studien wird D-Mannitol als Alternative zu PEG genannt. Um die notwendigen Rahmenbedingungen der Gefriertrocknung in Abhängigkeit von den Konservierungsmitteln und vom archäologischen Fundmaterial zu definieren, soll das Versuchsprotokoll von Jensen u.a. (2012: 228-231) bzw. Pedersen u.a. (2012: 187-191) als Vorlage dienen. Weiterführend werden Methoden zur Bestimmung der kritischen Temperatur sowie der physikochemischen Eigenschaften der Konservierungsmittel aus der pharmazeutischen Industrie eingesetzt (z.B. Meister 2008: 53, 59). Darüber hinaus wird die Einsetzbarkeit der Konservierungsmittel in der Praxis vergleichend getestet, wobei die Stabilisierung von Probematerialien untersucht wird.

Zunächst (Kapitel 2) wird das Material „Archäologisches Nassholz“ charakterisiert, indem der Aufbau von rezentem Holz und der Abbau durch Mikroorganismen beschrieben werden. Darauf aufbauend wird die Aufgabe der Konservierung und Restaurierungsmaßnahmen formuliert und an der Gefriertrocknungsmethode dargestellt. Dazu werden die Grundlagen der Gefriertrocknung theoretisch und dann praktisch in der Anwendung bei der Konservierung von archäologischen Nassfunden herausgearbeitet. Aufbauend auf dem dargelegten Stand der Forschung wird in Kapitel 4.1 das Ziel dieser Arbeit formuliert. Der methodische Teil umfasst Kapitel 5 - 8. Zunächst wird die Auswahl der Konservierungsmittel begründet und deren Eigenschaften für die Konservierung und Gefriertrocknung dargelegt und diskutiert (Kapitel 5). Dabei werden die Voraussetzungen der Konservierungsmittel für die Gefriertrocknung bestimmt (Kapitel 6 und 7) sowie die Eignung der Konservierungsmittel und die Maßgaben für die Präventive Konservierung (Kapitel 6.6). In Kapitel 8 erfolgt die Übertragung der Ergebnisse aus dem Laborversuch auf archäologische Proben, die nach deren Konservierung mit 3D-Scanverfahren, der 3D-Computertomographie und der Rasterelektronenmikroskopie vergleichend ausgewertet werden. Zusammenfassend werden die Ergebnisse in Kapitel 9 wiedergegeben und die Eignung der Konservierungsmittel für eine Gefriertrocknung von archäologischen Feuchtbodenfunden abgewogen.

2 Archäologisches Nassholz

2.1 Der Aufbau von Holz

Das Nadelholzxylem ist aus verschiedenen Zellen aufgebaut: Neben den Holzfasern (Libriformfasern), die durch Tüpfel miteinander verbunden sind, ist das Parenchym enthalten und, je nach Spezies, die Harzkanäle. Die entwicklungsgeschichtlich jüngeren Laubhölzer weisen zudem Gefäße auf. Die Zellwand der Holzfasern hat einen charakteristischen Aufbau (Abbildung 1; siehe dazu Fengel/Wegener 1984: 13-17; Fujita/Hardara 2001: 12-24 oder Tsoumis 2009: 36-42).

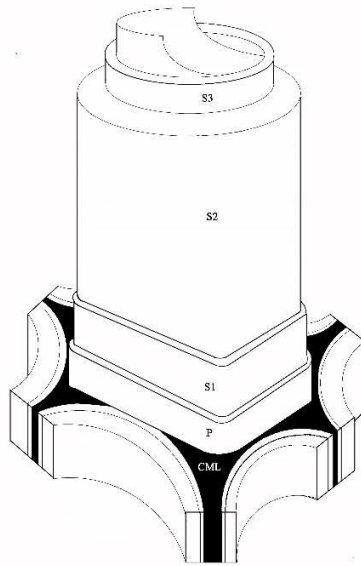


Abbildung 1: Aufbau der Zellwand, wobei die Mittellamelle (Compound middle lamella, CML) einen großen Anteil an Lignin enthält. Die Primärwand (P), Sekundärwand (S1- und die S2-Schicht) enthalten einen hohen Anteil an Cellulose bzw. Polyose, die sehr dünne Tertiärwand (S3-Schicht) höhere Anteile von Lignin (Zeichnung nach Fengel/Wegener 1984: 14-15 bzw. Kühnen/Wagenführ 2001: 21).

Die chemische Zusammensetzung besteht aus Cellulose, Polyosen und Lignin, wobei deren Anteile in Laub und Nadelholz unterschiedlich sind. Zudem bestimmen Faktoren wie die Wachstumsbedingungen (z.B. Hanglage) des Baumes die Zusammensetzung. Laubhölzer bestehen zu 40 bis 50% aus Cellulose und zu 15 bis 25% aus Holzpolyosen. Der Anteil des Lignins, des komplexesten unter den natürlichen hochmolekularen Polymeren (Sakakibara/Sano 2001: 109), beträgt 15 bis 25%. Der Ligningehalt von Nadelhölzern ist um 5 bis 10% höher (Fengel/Wegener 1984: 26-27, Blanchette 2000: 190). Lignin ist vor allem durch kovalente Bindungen wie Ester-, Ether-, und glykosidische Bindungen mit den Polyosen verbunden; Bindungen zwischen Cellulose und Lignin können nicht ausgeschlossen werden (Fengel/Wegener 1984: 171, 173). Die Polyose ist durch sekundäre Bindungen wie Wasserstoffbrückenbindungen mit der Cellulose verbunden (Fengel/Wegener 1984: 67, Florian 1987: 24-28).

2.2 Der Abbau von Holz

Der Großteil der organischen Materialien zerfällt an der Luft relativ schnell. Neben abiotischen Faktoren wie Wind, UV, Licht, Temperatur, Hydrolyse und Oxidation wird Holz vor allem biologisch abgebaut, beispielsweise von Pilzen, Insekten, Krusten- oder Weichtieren. In mariner Umgebung, bei einem Salzgehalt von mindestens 12‰ zersetzt der Schiffswurm *Teredo navalis* sehr effektiv Holz, wie beispielsweise der Erhaltungszustand der *Mary Rose* zeigt: Das Schlachtschiff von Henry VIII ist nur teilweise durch die schützende Umgebung des Seebodens erhalten (Cronyn 1990: 250, Jones/Eaton 2006: 266-282, Billamboz 2009: 402-403).

Der Abbau von Holz durch Enzyme (Cellulasen bzw. Cellulosomen) in aeroben oder unter anaeroben Bedingungen erfolgt durch die Hydrolyse der $\beta(1-4)$ glycosidischen Bindungen (Acetalbindungen) in der Cellulose bzw. Polyose. Die depolymerisierten Abbauprodukte (Zucker) gehen in Lösung und stehen als Energiequelle zur Verfügung (Pedersen u.a. 2013: 164-165). Aufgrund ihrer verzweigten Struktur sind die amorphen Polyosen besser zugänglich und werden daher leichter abgebaut (Fengel/Wegener 1984: 412).

Mit dem Einbauen von Lignin in die Gerüststruktur aus Cellulose und Polyose werden die beiden letztgenannten Verbindungen physikalisch gegenüber mikrobiellem Abbau geschützt (Fors 2008: 17). Der Abbau der Lignocellulose ist nur von hochspezialisierten Mikroorganismen möglich, die entweder Lignin umsetzen oder die Zellwand so modifizieren können, um Zugang zum den Polysacchariden zu erhalten.

Die Abbaugeschwindigkeit ist abhängig von den Eigenschaften des Objektes. Hier sind die Qualität, Größe, Alter, die Art und die chemische Zusammensetzung des Holzes maßgeblich. Die Bodenumgebung bestimmt zudem die Erhaltung und die Effizienz des Abbaus. Entscheidende Faktoren sind Permeabilität, Textur, Hydrologie, und Zusammensetzung der Umgebung sowie umwelt- und stratigraphische Faktoren, wobei die Geschwindigkeit mit dem Sauerstoffgehalt (Redoxpotential) zunimmt (Hoffmann/Jones 1990: 63-64, Björdal u.a. 2000: 25, Blanchette 2000: 200, Björdal/Nilsson 2002: 7-8, Huisman u.a. 2008a: 41, Huisman u.a. 2008b: 123-125, Hoffmann 2013: 28-29).

Holz kann sich in vielen Umgebungsbedingungen erhalten. Im Folgenden soll auf die entscheidenden Abbaumechanismen von Holz abhängig von den Umgebungsbedingungen eingegangen werden. Der Fokus liegt hier auf dem archäologischen Nassholz, das sich durch Wassersättigung in Umgebungen mit wenig Sauerstoffzutritt erhält.

2.2.1 Aerobe Umgebung

In terrestrischer Umgebung dominiert die Zersetzung von Holz durch Pilze, die infolge der porösen Holzstruktur Zugang über Holzstrahlen, Tüpfel, Gefäße, Harzkanäle etc. haben. Sehr effektive Zersetzer sind die zu den Ständerpilzen (Basidiomycetes) gehörenden Weiß- bzw. Braunfäulen (engl. „white rot“ bzw. „brown rot“; Fengel/Wegener 1984: 374, 399, Blanchette 2000: 191, Björdal/Nilsson 2002: 22, Huisman u.a. 2008a: 34). Unter der Weißfäule versteht man eine Gruppe von Pilzen mit unterschiedlicher Spezialisierung. Einzigartig ist ihre Fähigkeit, auch Lignin

umzusetzen, wobei, je nach Spezialisierung, nur Lignin oder Lignin und Cellulose gleichzeitig zersetzt werden. Das befallene Holz verliert an Festigkeit und bleicht aus, bis es vollständig abgebaut wird. Bei der Braunfäule setzen die Pilze bereits während der ersten Phase der Besiedlung die Kohlenhydrate und die Cellulose um, so dass ein Gerüst zurückbleibt, das reich an Lignin ist. Das Holz durchzieht Risse, zerfällt würfelförmig und verliert erheblich an Festigkeit (Blanchette 2000: 191-192).

2.2.2 Übergangszone

In wassergesättigter Umgebung sind die oben genannten Pilze nicht mehr lebensfähig. In der Übergangszone, wo noch Sauerstoffatmung möglich ist, sind die Pilze aus der Gruppe der Ascomycota bzw. Deuteromycota, die Nassfäule (engl. „soft rot fungi“) in der Lage, Holz umsetzen, wobei deren Effizienz geringer ist als die der Basidiomycetes. Dennoch können einige Millimeter Holz pro Jahr abgebaut werden (Hoffmann 2013: 28). Cellulose und Polyose werden - wie bei der oben genannten Braunfäule - verstoffwechselt, was zu hohem Festigkeitsverlust und einer weichen, sehr empfindlichen und dunklen Oberfläche führt. Mikroskopisch können zwei Typen des Holzabbaus unterschieden werden. Dabei wird die Mittellamelle nicht zersetzt. Bei Typ 1 wird vom Lumen ausgehend vornehmlich die S2-, aber auch die S1-Schicht der Zellwand durchlöchert. Der longitudinale Verlauf der Löcher korrespondiert mit der Anordnung der Mikrofibrillen (Grattan 1987: 65, Björdal u.a. 1999: 68-69, Blanchette 2000: 192, Björdal/Nilsson 2002: 19, Huisman u.a. 2008a: 34, Singh 2009: 5, Hoffmann 2013: 26-27). Abbauprodukte sind in den Löchern nicht zu sehen, was dafür spricht, dass die Zellwand effektiv umgesetzt wird. Mittellamelle und S3-Schicht bleiben aufgrund ihres hohen Ligninanteils nahezu unberührt (Pedersen u.a. 2009: 174). Der Abbaumechanismus von Typ 2 ist diffus. Die Hyphen kolonisieren das Lumen und bauen die Polysaccharide ab, wobei die Ligninreste in der Zellwand verbleiben. Im Endstadium des Befalls liegt die gesamte sekundäre Zellwand erodiert vor, wobei die Mittellamelle erhalten bleibt (Björdal u.a. 1999: 68-69, Blanchette 2000: 193, Jones/Easton 2006: 278, Singh 2009: 6, Hoffmann 2013: 27).

Im nahezu anaeroben bis anaeroben Milieu sind Bakterien die Hauptursache für den Abbau von Holz. Eine Vielzahl der holzabbauenden Bakterien wurde bisher weder als reine Kultur isoliert noch genauer identifiziert (Fors 2008: 18). Je nach Selektivität und Abbaumechanismus des Destruenten resultiert der mikrobielle Abbau des Holzes in morphologischen Veränderungen, so dass die Destruenten anhand des Schadensbildes charakterisiert werden. Unklar ist, ob verschiedene Spezies für das gleiche Abbaumuster verantwortlich sind (Kim/Singh 2000: 135-136, Schweingruber 2001 432-440, Mortensen 2008: 5, Pedersen u.a. 2013: 167-174). Blanchette (2000: 191-194) beschreibt Bakterien, wie die „Cavitation Bacteria“, die kleine diamantförmige oder unregelmäßige Löcher senkrecht zur Faser bilden und vielleicht auch eine Form der „Erosion Bacteria“ (EB) (s.u.) sind, oder „Tunnelling Bacteria“. Sie wandern durch die Holzstrahlen ein und setzen sich an der Oberfläche der Lumen ab, von wo aus sie die gesamte Zellwand (S1-, S2- und S3-Schicht) degradieren. Sie bilden winzige „Tunnel“ vornehmlich in der S2-Schicht und können selbst die

ligninreiche Mittellamelle durchbohren. Die sog. Tunnel sind leer und zeigen halbmondförmige Bänder, die als Bakterien Schleim gedeutet werden. Das Endstadium ist infolge des Kollapses der Tunnel von dem vollständigen Verlust des Zusammenhalts gekennzeichnet. Daher ist die Identifikation anhand der abgebauten Holzstruktur nur im Frühstadium möglich (Blanchette 2000: 192-193, Björdal/Nilsson 2002: 19, Jones/Eaton 2006: 276, Singh 2009: 3, Pedersen u.a. 2013: 172, Hoffmann 2013: 27). Die Anwesenheit der Abbaumuster von „Tunnelling Bacteria“ oder der Nassfäule Ascomycota setzt voraus, dass die Objekte während ihrer Lagerung zumindest zeitweise sauerstoffreicheren Bedingungen ausgesetzt waren (Jones/Eaton 2006: 274).

2.2.3 Anaerobe Bedingungen

Lange wurde der Abbau von archäologischem Holz im anaeroben Milieu als Hydrolyse-Reaktion durch Wasser bzw. Inhaltstoffe der Bodenumgebung interpretiert (Björdal u.a. 1999: 72; Björdal/Nilsson 2002: 17; Pedersen u.a. 2013: 164). Da in der natürlichen Umgebung zumeist Mikroorganismen vorhanden sind, ist ein Nachweis vom abiotischem Abbau von Holz schwierig. Dennoch begünstigen Faktoren wie saure Umgebungen oder verschiedene Salze die Zersetzung von Holz (Hoffmann 2013: 29). Obwohl ein chemischer Abbau infolge der jahrelangen Lagerung im Wasser nicht ausgeschlossen ist, sind nach heutigem Wissensstand Mikroorganismen die Hauptursache für den Abbau von Holz in wassergesättigter Umgebung, wenngleich durch eine abiotische Vorbehandlung die Holzstruktur besser zugänglich ist (Fengel/Wegener 1984: 400, Pedersen u.a. 2013: 164, Pedersen 2015: 26, 29, 61).

Werden die Objekte vom Sediment eingebettet, etabliert sich eine schützende Umgebung, in der sich das Holz Jahrtausende erhalten kann. An Land sind das Gebiete wie Moore, Seen und wassergesättigte Böden. Sauerstoff kann sich ab einer bestimmten Schicht nur noch durch Diffusion anreichern, so dass sich der Sauerstoffgehalt mit der Tiefe der Schichten bzw. Wassertiefe verringert. Mit der Anwesenheit von organischen Substanzen nimmt der Sauerstoffgehalt zusätzlich ab, so dass viele Organismen nicht mehr lebensfähig sind.

Bei der Zellatmung werden in mehreren Schritten energiereiche Stoffe in energieärmere Stoffe umgewandelt. Dies erfolgt durch die Oxidation (Elektronenabgabe) der Energiequelle. Unter aeroben Bedingungen steht der Sauerstoff als Elektronenakzeptor zur Verfügung (Fors 2008: 19, Björdal u.a. 1999: 70-72, Pedersen u.a. 2013: 164-165). Im anaeroben Milieu also in tieferen Erdschichten wird die Sauerstoffatmung mehr und mehr unterbunden. Abhängig vom Redoxpotential und dem pH-Wert der Umgebung dienen den Mikroorganismen nun Verbindungen wie Sulfat oder Kohlendioxid als Elektronenakzeptoren, die beispielsweise zu Schwefelwasserstoff (Sulfatatmung) bzw. Methan (Methanogenese) reduziert werden (Fors 2008: 19, Pedersen u.a. 2013: 165).

Während über den aeroben Abbau von Holz sehr viel bekannt ist, sind die Untersuchungen der Abbaumechanismen im anaeroben Milieu ein relativ junger Forschungsweig. Daher sind weder die genauen Abbaumechanismen, noch die Umsetzung von hochmolekularer Lignocellulose in natürlicher anaerober Umgebung vollkommen geklärt. Nachdem Glycosehydrolasen in

Vergesellschaftung mit Bakterien vom Stamm der Bakteoidetes gefunden wurden, nehmen diese nach bisherigem Forschungsstand die Schlüsselrolle im anaeroben Abbau von Holz ein. Darunter befinden sich die kurzen, stabförmigen Gram negativen „Erosion Bacteria“ (EB), deren Abbaumuster hauptsächlich bei Holz unter anaeroben Bedingungen gefunden wurde (Björdal u.a. 2000: 16, 23; Björdal/Nilsson 2002: 18, Huisman u.a. 2008b: 123, Singh 2009: 4, Hoffmann 2013: 27-29). EB kommen weltweit in unterschiedlichen Sedimenten und Erden vor und bauen unterschiedliche Holzarten auf ähnliche Weise ab (Björdal u.a. 2000: 16; Huisman u.a. 2008b: 117). Sie bewegen sich gleitend vorwärts, sind fakultativ anaerob, tolerieren Schwefelwasserstoff. Ob sie in vollkommen anaeroben Bedingungen überleben können, ist immer noch in Diskussion. Bisher war es nicht möglich, sie mit traditionellen Methoden zu kultivieren, so dass ihre Identität noch nicht vollständig bekannt ist (Pedersen 2015: 29).

Der anaerobe Abbau durch EB ist sehr langsam (0,1 mm pro Jahr). Sie wandern von der Holzoberfläche ausgehend entlang der Holzstrahlen ein und verbreiten sich entlang der Tüpfel. Dabei beginnt der Abbau der in der Zellwand eingebauten Cellulose und Polyose vom Zelllumen aus. Zunächst wird die S3-Schicht befallen und lokal mit Rillen durchdrungen. Die cellulosehaltige S2-Schicht wird hauptsächlich parallel zur Richtung der Mikrofibrillen umgesetzt. Dabei werden enge Rillen bzw. Rippen in die Zellwand eingegraben; bei einem Angriff von Bakterienclustern zeigt die Zellwand rippenartige Vertiefungen. Am Ende des Abbaus werden die S1-Schicht und die Mittellamelle erreicht. Da es keine Zwischenzustände im Abbaugrad gibt, wird davon ausgegangen, dass die EB die Zellwand auf einmal und sehr effizient verstoffwechseln. Die cellulosehaltige S2-Schicht wird in ein „amorphes Restmaterial“, bestehend aus Lignin und dessen Abbauprodukte sowie Bakterien Schleim umgewandelt (Björdal u.a. 1999: 71, Jones/Eaton 2006: 275, Singh 2009: 4, Hoffmann 2013: 27, Pedersen 2015: 60). Durch Transmissionsrasterelektronenmikroskopie (TEM) und, noch detaillierter mittels Mapping der UV Absorption wurde nachgewiesen, dass das Restmaterial in seiner Zusammensetzung und der Verteilung von Lignin variiert (Pedersen 2015: 79). Der inhomogene Abbau des Xylems ist charakteristisch. Hier sind intakte neben stark erodierten Zellen zu beobachten. Im Endstadium zeigt das Holz eine homogen abgebaute und sehr offene Struktur: ein fragiles Skelett aus Mittellamellen, punktuell erhaltener S3-Schicht und „cell corners“ (Fors 2008: 20, Pedersen 2015: 42). Dennoch bleibt die Morphologie des Holzes erhalten, so dass das Differenzieren zwischen verschiedenen Zelltypen und anatomische Charakteristika immer noch gegeben ist (Hoffmann/Jones 1990: 64, Huisman u.a. 2008a: 34). ATR-FTIR Untersuchungen an durch EB abgebauten Nadelhölzern (Fichte und Kiefer) haben gezeigt, dass die Polyose in Glucomannan deacetyliert wird (Pedersen u.a. 2015: 66).

Der Abbau von Lignin, Ligninmonomeren, niedermolekularen Oligomeren oder chemisch modifizierten Ligninen durch Bakterien konnte, wenn auch nicht vollständig, unter anaeroben Bedingungen nachgewiesen werden (Pedersen u.a. 2013: 166). Die einzelnen Reaktionsschritte sind bisher ungeklärt, wobei mittels ATR-FTIR nachgewiesen wurde, dass die Esterbindungen im Lignincarbohydratkomplex hydrolysiert werden (Pedersen 2015: 66). Nach Fengel/Wegener (1984:

401) werden zunächst die α -Carbon-Ketten oxidiert, dann erfolgt eine oxidative Abspaltung der Aryletherbindung und eine Abspaltung der zweier Kohlenstoffatome der Propylseitenkette.

Dementsprechend bleibt der Ligningehalt zunächst gleich; folglich verringert sich das Cellulose/Lignin Verhältnis bis das Material vorwiegend aus Lignin besteht (Fengel/Wegener 1984: 411, Čufar u.a. 2008: 56, 62, 66, Hoffmann 2013: 32). Die sog. EB können in Vergesellschaftung mit sog. „Tunnelling Bacteria“ und der Nassfäule auftreten (Singh 2009: 4).

Neben primären (z.B. EB) wandern auch sekundäre Destruenten ein, darunter auch sulfatreduzierende Bakterien, die das Restmaterial weiter abbauen. Aufgrund der Gegenwart von primären und sekundären Destruenten wird eine wechselseitige Abhängigkeit (Syntrophie) diskutiert. Die Beziehungen der Mikroorganismen zueinander sind jedoch weitgehend unbekannt (Fors 2008: 19, Pedersen u.a. 2013: 167, Pedersen 2015: 75).

Nach der Bergung von archäologischen Nasshölzern sind diese einer höheren Sauerstoffkonzentration ausgesetzt. Die vollständige Zersetzung insbesondere der teilweise abgebauten Hölzer mit einem höheren Cellulosegehalt ist durch alle Arten der holzzersetzenden Mikroorganismen wie Braun- und Nassfäule oder der Weißfäule denkbar. Selbst vollständig durch EB abgebautes Holz kann durch Weißfäule zersetzt werden (Björdal/Nilsson 2002: 22).

3 Die Konservierung von archäologischem Nassholz

3.1 Der Zustand von archäologischem Nassholz

Trocknet wassergesättigtes Holz ohne konservatorischen Eingriff, resultiert dies in einer irreversiblen Schädigung durch Schrumpfung, Deformation, Delamination, Versprödung und Rissbildung. Durch Zellkollaps und Schrumpfung kann der Fund vollständig zerfallen. Diese Schäden werden durch die Oberflächenspannung von Wasser und die beim Trocknen entstehenden Kapillarkräfte (Reduktion des Dampfdrucks) verursacht, denen die abgebauten Zellwände nicht mehr standhalten können (Hawley 1931: 28-30). Durch den Wasserverlust in der Struktur schrumpft das Holz, bis nur noch ein Bruchteil des ursprünglichen Volumens vorhanden ist (Abbildung 2). Der Grad der Schrumpfung ist vom Zustand des Holzes abhängig (Grattan/Clarke 1987: 59-64, Cronyn 1990: 253, Hoffmann 2013: 33-34). Dieser Zellkollaps ist irreversibel, wenngleich verschiedene Verfahren getestet wurden, um das Holz wieder aufzuquellen (Jensen u.a. 2009: 639-652, Vogel 2010).



Abbildung 2: Holzprobe vor und nach der Darrtrocknung.

Infolge des mikrobiellen Abbaus von Holz haben sich Hohlräume gebildet. Der Wassergehalt ist abhängig vom Abbaugrad des Holzes: Je weniger Holzsubstanz, desto mehr Hohlräume und desto mehr Wasser sind im Objekt enthalten (Kapitel 8.3, Seite 98). Das Wasser aus der Umgebung des Fundes wird an den Zellwänden und in deren Hohlräumen durch Wasserstoffbrückenbindungen adsorbiert. Zudem werden die Fehlstellen und Zelllumen durch das sog. freie Wasser ausgefüllt. So lange Teile der Zellwand erhalten sind, bleibt ihre originale Struktur und Form des Fundes erhalten und wird durch das Wasser stabilisiert (Grattan 1987: 65, Jensen/Gregory 2006: 553, Hoffmann

2013: 29). Dadurch können sich die Informationen zur Form und Funktion des Objektes (Abbildung 3) wie Herstellungstechniken (Abbildung 4) oder Gebrauch (Abbildung 5), aber auch naturwissenschaftliche Hinweise zu Art und Lebensbedingungen in der Holzstruktur über Jahrtausende bewahren und damit eine Datierung ermöglichen.



Abbildung 3: Das steinzeitliche Rad wurde 2009 im Olzreuter Ried gefunden, ist eines der ältesten erhaltenen Räder und datiert 2900 v. Chr. Zustand nach der Konservierung. Foto: Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (Y. Mühleis).



Abbildung 4: Auf der Oberfläche des steinzeitlichen Rades sind Bearbeitungsspuren durch einen Dechsel erkennbar. Die Oberfläche des Rades wurde intentionell verkohlt, um die Witterungsbeständigkeit zu erhöhen. Zustand vor der Konservierung. Foto: Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (Y. Mühleis).



Abbildung 5: Abnutzungsspuren auf der Oberfläche des Rades zeigen, dass das Rad in Gebrauch gewesen sein muss. Foto: Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (Y. Mühleis).

Dennoch haben sich infolge des über die Jahre stattfindenden Abbaus die physikalischen Eigenschaften des Holzes verändert. Da das Nassholz in einem gequollenen Zustand vorliegt, sind auch Risse weniger sichtbar. Die Festigkeit des Holzes hat sich verringert, so dass es, je nach Abbaugrad, stabil wirkt aber äußerst fragil ist. Die Bruchfestigkeit wurde stark beeinträchtigt und insbesondere lange, dünne Objekte brechen sehr leicht, nicht faserig sondern glatt. Die Funde sind sehr weich und druckempfindlich. Weil sich die Gegenstände mit Wasser vollgesogen haben, sind sie zudem schwer. Daher führen Wasserbewegungen in Kombination mit aufgewühltem Sediment wie in Abbildung 6, Abbildung 7 und Abbildung 8 dargestellten Holzpfählen im Bodensee zu Erosion. Archäologische Nasshölzer sind während und nach ihrer Bergung sehr anfällig gegenüber mechanischen Schäden.

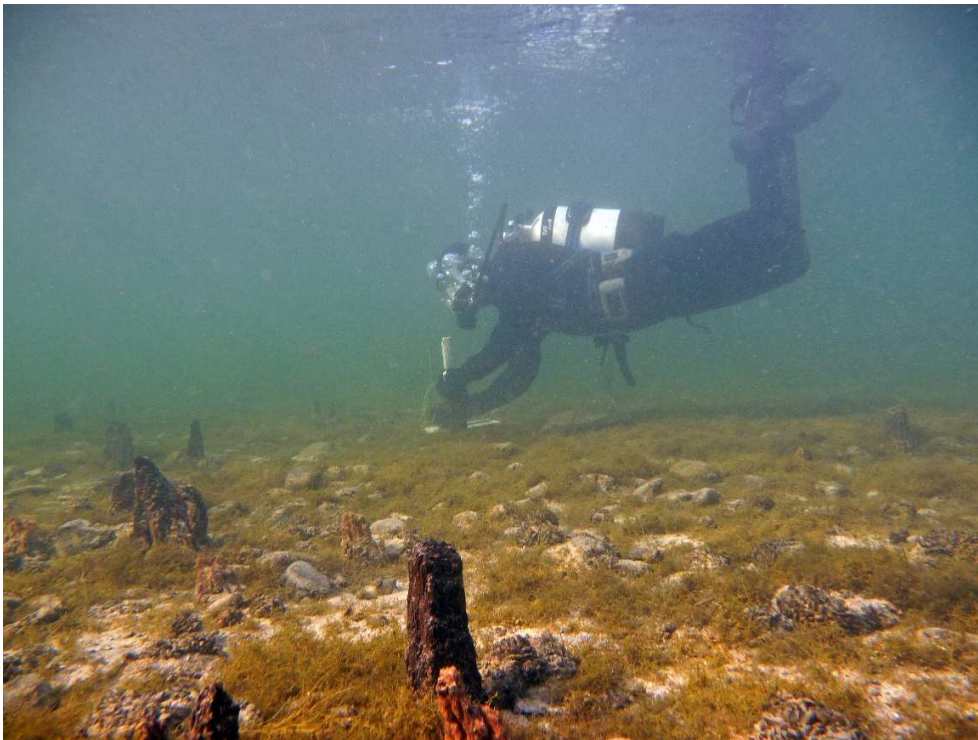


Abbildung 6: Infolge der durch die Wasserströmung im Sipplinger Hafen (Bodenseekreis) aufgewühlten Sandkörner sind die abgebauten, äußeren, weichen Bereiche des Holzpfahls erodiert. Der Taucher A. Müller dokumentiert die Erosion an den Pfählen. Foto: Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (M. Herrmann).



Abbildung 7: Durch Wasserbewegungen wurde das Sediment abgetragen. Das freigelegte Pfahlfeld in Sipplingen erodiert. Foto: Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (M. Kinsky).



Abbildung 8: Für eine dendrochronologische Untersuchung wurden Pfähle aus Sipplingen, Bodenseekreis, beprobt. Die aus dem Sediment ragenden, stark abgebauten äußeren Bereiche der Pfähle zeigen starke Erosion. Das weniger stark abgebaute Kernholz hat einen höheren mechanischen Widerstand. Foto: Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (Y. Mühleis).

Der Abbau von archäologischem Nassholz im Boden vollzieht sich von außen nach innen. Demzufolge wird der Zustand von Gegenständen aus Holz nach Christensen (1970: 48) in drei Gruppen unterteilt (Abbildung 9). Mikroskopisch beschränkt sich der enzymatische Abbau auf die unmittelbare Umgebung der Mikroorganismen, so dass neben abgebauten Zellwänden auch intakte Zellwände zu finden sind (Hoffmann 2013: 28-29). Pedersen (2015: 99) unterscheidet auf mikroskopischer Ebene drei Erhaltungszustände der Tracheiden, die im anaeroben Milieu erhalten sind: Vollständig zerfallene Tracheiden, Tracheiden ohne Anzeichen von Abbau durch EB und Tracheiden mit intakten und abgebauten Zellwandregionen.

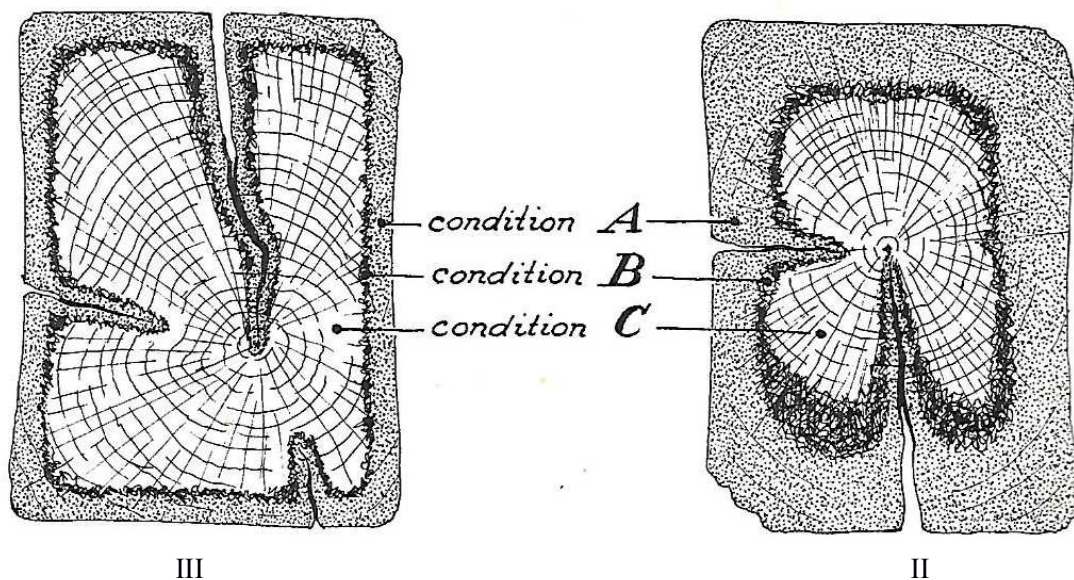


Abbildung 9: Schematische Darstellung des Zustands von archäologischem Nassholz (B.B. Christensen 1970: 48, The National Museum of Denmark), wobei I keinen oder nur einen kleinen Kern hat (ohne Abbildung), II hat einen breiten abgebauten Randbereich und einen gut erhaltenen Kern, III hat einen gut erhaltenen Kern und nur einen geringen abgebauten Randbereich.

3.2 Ziel der Konservierung

Auf einer archäologischen Ausgrabung werden die Objekte anhand ihrer Wertigkeit in besondere Kategorien eingeteilt. Die sogenannten Sonderfunde, also Funde mit einem wissenschaftlichen und kulturhistorischen Wert, sollen als Zeitdokument für nachfolgende Generationen bewahrt werden. Die Holzobjekte sind in ihrem nassen Zustand anfällig gegenüber mikrobiellem Abbau, weshalb archäologische, organische Feuchtbodenfunde nach der Ausgrabung kühl, feucht und dunkel gelagert werden müssen, um den Abbau der Funde zu beschränken. Jedoch sind die dauerhafte Lagerung der Funde im feuchten Zustand aufgrund der Größe der Funde, der Zugänglichkeit der Objekte und wegen der Verfärbung der Flüssigkeiten nicht praktikabel (Rathgen 1924: 134).

Ziel der aktiven Konservierung und Restaurierung ist die Erhaltung der Objekte, wobei die Funde in einen trockenen, langzeitstabilen Zustand überführt werden müssen. Um die Form des Fundes zu bewahren, sind, wie oben beschrieben, das Auftreten von Schrumpfung und Zellkollaps zu verhindern. Die Dimensionsstabilisierung stellt die zentrale Anforderung an die Konservierungsmethoden dar (Christensen 1970: 48; Hoffmann 2013: 39), wobei die Dimensionen des wassergesättigten Fundes erhalten bleiben sollten. Die abgebaute Struktur muss stabilisiert bzw. gefestigt werden, um die Integrität des Objektes zu erhalten. Des Weiteren sollten die Konservierungsmethoden reversibel bzw. das behandelte Fundobjekt „retreatable“ sein (Christensen 2013: 75; Williams 2016: 67). Bei der Konservierung von archäologischem Nassholz soll zudem das Prinzip der minimalen Intervention angewendet werden, indem so wenig wie möglich in das Objekt eingebracht und es so wenig wie möglich in der Originalsubstanz bzw. -struktur verändert wird. Die Oberfläche des Fundes sollte nach der Konservierung ein ästhetisches und natürliches Erscheinungsbild aufweisen, was gewissermaßen subjektiv und dem Zeitgeist unterworfen ist. Insgesamt können für die Wahl der Konservierungsmethoden die Klasse der Objekte entscheidend sein, also ob es sich um einen kleinen Sonderfund, einen Massenfund oder um ein großes Bauholz handelt (Billamboz 2009: 406). Zudem bestimmen der Verbleib bzw. der Zweck, den das Objekt erfüllen soll, und nicht zuletzt die verfügbaren Ressourcen, die Wahl der Konservierungsmethode. Beispielsweise sind die Anforderungen an Objekte, die ausgestellt werden sollen, die höchsten (Grattan/Clarke 1987: 164).

In der Nassholzkonservierung wurde bereits eine Vielzahl an Konservierungsverfahren eingesetzt (Kapitel 11.2 Seite 142; www.rgzm.de/kur, 10.08.2016). Für die Konservierung von archäologischen Feuchtbodenfunden hat sich in vielen Konservierungslaboren die Gefriertrocknungsmethode etabliert. Sie wird im folgenden Kapitel eingehend dargestellt.

4 Die Gefriertrocknung

Die Gefriertrocknung oder Lyophilisation basiert auf dem Prinzip der Sublimation. Das Lösungsmittel, meistens Wasser, wird aus dem festen (Eis) in den gasförmigen Aggregatzustand überführt. Wenn das gasförmige Wasser abtransportiert wird, sublimiert das Wasser aus der Matrix. In der herkömmlichen Gefriertrocknungsanlage resublimiert das gasförmige Wasser auf einem gekühlten Kondensator als Eis. Dadurch wird die flüssige Phase des Wassers im Objekt vermieden, bei der Oberflächenspannungen auftreten und zu einem strukturellen Kollaps führen (Kapitel 3.1, Seite 23).

4.1 Der Aufbau einer Gefriertrocknungsanlage

Voraussetzung für eine Gefriertrocknungsapparatur ist, dass die zu trocknende Probe gefroren wird, und dann das vorher flüssige Medium in einem festen Aggregatzustand vorliegt. Gleichzeitig muss der Sublimationsdruck ansteigen und das gasförmige Wasser entfernt werden. Dazu sind in einer Vakuumgefriertrocknungsanlage folgende Grundelemente zuständig, die bereits die ersten Apparaturen aufwiesen: ein Kühlungssystem, ein Vakuumsystem und eine Trocknungskammer, in dem die Objekte getrocknet werden (Altmann 1894: 27; Kossel 1913: 357; Neumann 1951: 41; Meier 2004: 21-22). Im Zuge der technischen Entwicklungen der letzten 100 Jahre sind technisch immer ausgefeiltere Bauelemente und Regeltechniken zum Einsatz gekommen. Zudem werden die Gefriertrocknungsanlagen spezifisch für ihren Anwendungszweck beispielsweise in Laboranlagen oder für die Großproduktionen z.B. für die pharmazeutische Technologie oder Lebensmitteltechnologie konstruiert. Dank der genormten Produktgröße erfolgt die Steuerung der Anlagen z.T. durch Automatisierungsprozesse (Oetchen/Haseley 2004: 268-287).

Bei der Konservierung von archäologischem Nassholz wurden zunächst ungekühlte (Nielsen 1987: 139; Goedecker-Ciolek 1994: 106) und später gekühlte Vakuumkammern bzw. Rezipienten (Hoffmann u.a. 1991: 200-202, Jensen u.a. 2009: 421-426) verwendet. Jensen u.a. (2009: 421-426; Abbildung 10) formulieren basierend auf mathematischen Modellierungen der Prozessabläufe und Variablen sowie jahrelanger Erfahrung und Forschung im Bereich der Nassholzkonservierung die technischen Anforderungen an eine Gefriertrocknungsanlage für eine Standardkonservierungsverfahren mit einer Konservierungslösung bestehend aus PEG 2000 und Wasser. Sie geben beispielhaft die technische Ausstattung von fünf Vakuumgefriertrocknungsanlagen in Konservierungslabors in Dänemark an. Die Vakuumkammer, in der die Objekte platziert werden, sollte mit einer Kühlung und Temperatursteuerung ausgestattet sein. Dabei sollten Temperaturen erzielt werden, bei denen die zu trocknende Lösung fest vorliegt; hier werden Temperaturen von -35 °C empfohlen (Kapitel 6, Seite 61). Eine Isolierung kann Energie, die zur Kühlung notwendig ist, einsparen. Der Kondensator, die kälteste Stelle in der Anlage sollte auf -50 °C gekühlt werden können, damit dort das gasförmige Wasser resublimiert. Versuche haben gezeigt, dass eine Kühlung unterhalb -50 °C die Trocknung nicht erheblich beschleunigt. Zwischen der Vakuumkammer und dem Kondensator sollte eine große Leitung mit einem Ventil angebracht sein, um einen größtmöglichen Transport des Wasserdampfes zu gewährleisten. Um Korrosionsschäden in der

Vakuumpumpe zu vermeiden, sollte die Vakuumkammer über den Kondensator mit Hilfe einer Vakuumpumpe evakuiert werden (Meryman 1959: 628). Zudem sollte eine Gefriertrocknungsanlage mit einer Prozesssteuerung und einem Kontroll- bzw. Alarmsystem ausgestattet sein.

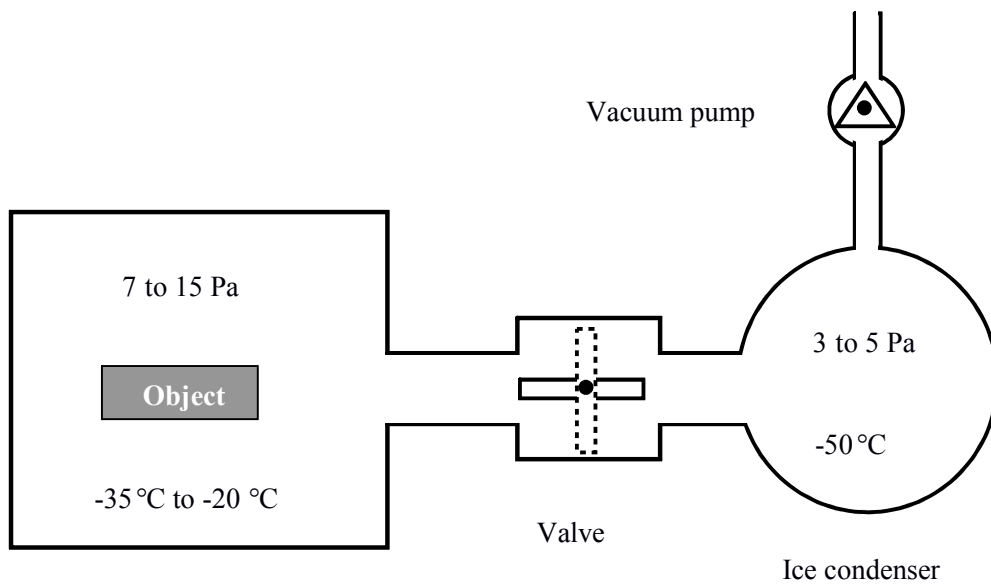


Abbildung 10: Aufbau einer Gefriertrocknungsanlage (Jensen u.a. 2009: 418, The National Museum of Denmark).

4.2 Die Anfänge der Gefriertrocknung

Das Wissen um die Gefriertrocknung reicht schon bis auf die Inkas im zehnten Jahrhundert zurück. Die Inkas konservierten durch Einfrieren in der kalten Andenluft und Trocknung in der zirkulierenden Atmosphäre in der Sonne Kartoffeln, die nahezu alle Nährstoffe der frischen Kartoffel enthielten (Zwetkow 1985: 11, Cortes/van Caekenberghe 1997: 10; Meier 2003: 12).

Die ältesten schriftlichen Zeugnisse über das Phänomen der Gefriertrocknung datieren auf das Jahr 1811 von John Leslie. Er gab zwei Gefäße, eines mit Wasser und eines mit konzentrierter Schwefelsäure, in einen Exsikkator und legte Unterdruck an. Bei der Druckabsenkung beobachtete er, dass das Wasser verdampfte. Das Wasser wurde aufgrund ihrer hygroskopischen Eigenschaften von der konzentrierten Schwefelsäure aufgenommen. Dadurch wurde der Anstieg des Wasserdampfdrucks vermieden und das Wasser verdampfte weiter. Aufgrund der bei der Verdunstung entstandenen Verdunstungskälte (endotherme Reaktion) kühlte sich das Wasser ab und gefror. Das Eis sublimierte weiter, so dass schließlich der Inhalt des Wassergefäßes vollkommen verschwand. Im Jahre 1813 beobachtete Wollaston das gleiche Phänomen, wobei sich

das Wasser an einer tiefgekühlten Kondensationsfläche niederschlug (Neumann 1952: 9, Cortes/van Caekenberghe 1997: 11).

Zu Beginn des 20. Jahrhunderts wurde die Gefriertrocknung zur Haltbarmachung von Fleisch und in der Bakteriologie angewendet. Die Anwendung der Gefriertrocknung auf biologische Proben (Organstücke) wurde bereits von Altmann beschrieben: Er gefror und trocknete frische Organstücke bei Temperaturen von -20 °C über Schwefelsäure, wobei er hinsichtlich der Reaktionsfähigkeit, der Form und des Volumens unveränderte Präparate erhielt (Altmann 1894: 27).

Die Gefriertrocknungsanlage, die Shackell 1909 konstruierte, bestand aus einer mechanischen Vakuumpumpe, einer Trocknungs- und einer Kondensatorkammer sowie einem Vakuumsystem. Shackell gelang es unter anderem, auch Blutserum mit Hilfe der Gefriertrocknung haltbar zu machen. Das erste Patent geht auf Tival 1927 zurück, wobei keine Details überliefert sind (Cortes/van Caekenberghe 1997: 11). Gersh konstruierte 1932 die erste leistungsfähige Gefriertrocknungsanlage, wobei er auf die Erfindung der Diffusionspumpe durch Gaede (1913) zurückgreifen konnte. Um 1935 begann die industrielle Anwendung der Gefriertrocknung. Entwicklungen in der Kältetechnik verbesserten die Qualität der Gefriertrocknung weiter: Es wurde möglich, Wasser in kleinen homogenen Kristallen ausfrieren zu lassen und das Produkt bei tiefen Temperaturen zu entwässern. Greaves konstruierte 1939 eine Kühlung der Kondensatoren mit festem Kohlendioxid und die Position des Kondensators nahe an der Probe. 1940 baute er eine großtechnische Produktionsanlage, um Tetanusantitoxin herzustellen; zwei Jahre später musste die Anlage vergrößert werden, um eine Kapazität von 2500 Flaschen pro Woche sicherzustellen. Zwischen Februar 1943 und September 1945 wurde eine halbe Million Flaschen Blutplasma zur Behandlung von Kriegsoffizieren des zweiten Weltkriegs getrocknet. Die Entdeckung des Antibiotikums und dessen Haltbarmachung spielte eine weitere große Rolle in der Weiterentwicklung der Gefriertrocknung (Neumann 1951: 10-12, Cortes/van Caekenberghe 1997: 11).

Neben der schonenden Trocknung, der damit verbundenen Stabilität und der Rekonstruktion der gefriergetrockneten Produkte, ohne dass sie sich chemisch verändern, hat sich das Verfahren in vielen Bereichen, insbesondere in der Pharmazie, Biologie und der Lebensmitteltechnologie durchgesetzt.

4.3 Gefriertrocknung von archäologischem Nassholz

Die Gefriertrocknung von archäologischen Funden wurde vermutlich erstmals Mitte der 1950er-Jahre in den Niederlanden, in der Sowjetunion, in Dänemark, England und der Schweiz durchgeführt (Ambrose 1990: 237). Zunächst wurde das Fundmaterial ohne vorherige Imprägnierung gefriergetrocknet. Durch die Volumenzunahme von Wasser beim Einfrieren wurde das Fundmaterial beschädigt, trocken und brüchig (Organ 1959: 96-104, Ambrose 1990: 238-239, Jones/Eaton 2006: 306).

Christensen (1970: 29-33) fand einen Weg, diese Schäden zu vermeiden, in dem er das Gefriertrocknungsverfahren in Kombination mit dem Lösungsmittel Tertiärbutylalkohol

anwendete. Vorteilhaft bei der Verwendung von organischen Lösungsmitteln ist, dass sie leicht gefrieren und sublimieren. Der Nachteil ist die Explosivität und der Restgehalt an Lösungsmitteln in der gefriergetrockneten Matrix (Amin u.a. 2004: 2248). Rosenqvist (1959b: 65-70) beschreibt das Verfahren an den Oseberg-Funden, parallel dazu auch Organ (1959: 96-100). In den 1960er-Jahren wurden erstmals archäologische Nassholzfunde aus Papua-Neuguinea mit niedermolekularem (engl. „low molecular weight“ LMW) Polyethylenglykol (PEG) getränkt und anschließend gefriergetrocknet (Ambrose 1990: 243). Das LMW PEG dient als Kryoprotektor und vermindert das Ausdehnen des Wassers beim Einfrieren. Bereits in den vergleichenden Versuchen zur Nassholzkonservierung in der Schweiz von 1978 beschreibt Elmer (1978: 133) die Vorzüge der Gefriertrocknungsmethode wie Wirtschaftlichkeit, Reliabilität und Reversibilität.

In ihrer Forschung kombinierten Cook/Grattan (1991: 242-248) LMW und hochmolekulares (engl. „high molecular weight“ HMW) PEG mit der Gefriertrocknung, um die Menge an verwendetem PEG genau dem Abbaugrad und der Holzart des Fundes anzupassen (<http://www.cci-icc.gc.ca/tools-outils/pegcon/index-eng.aspx> 27.7.2013). Hier wird zwischen lumenfüllenden Methoden und Methoden zur Quellung der Zellwand, „bulking“, unterschieden (Kapitel 5.1, Seite 49).

Das Gefriertrocknungsverfahren liefert exzellente Ergebnisse. Neben dem Verhindern von Kollaps und Schrumpfung werden Oberflächendetails und Farbvariationen unverfälscht wiedergegeben. Zudem ist die Methode schneller und verlässlicher als die herkömmliche Konservierungsmethode durch PEG und anschließender Lufttrocknung (Jones/Eaton 2006: 306-307). Die Teiltränkung erfüllt das Prinzip der „minimalen Intervention“. Durch die Verminderung des Konservierungsmitelesinsatzes verringert sich auch das Gewicht der Objekte, was der Umgang mit den Funden sowie die Präsentation der Objekte in hängenden Ausstellungsstrukturen erleichtert (Peiß 2011: 335). Infolge der porösen Gerüststruktur des gefriergetrockneten Konservierungsmittels ist es für Wasser leicht zugänglich und, abhängig vom Zustand des Objektes, eine weitgehende Reversibilität theoretisch möglich.

Beim Einfrieren bildet sich ein Gerüst eines Konservierungsmittels, das von Wasser umschlossen. Bei der Gefriertrocknung wird das Wasser entfernt, wobei das Gerüst aus dem Konservierungsmittel bestehen bleibt und so den Fund stabilisiert. Da das Wasser aus dem Fund entfernt wurde, sind sie erheblich leichter als in ihrem wassergesättigten Vorzustand. Den Vorteil, die Objekte während der Gefriertrocknung zu kühlen, beschreiben Hoffmann u.a. (1991: 200-202) oder Jensen u.a. (2009: 417-428): Aufgrund der erhöhten Strahlungswärme und des mangelnden Abtransportes des Wasserdampfes wird die Gefriertrocknung mit gekühltem Rezipienten empfohlen (Kapitel 4.4.2, Seite 40).

Der Nachteil der Gefriertrocknung besteht in den hohen Investitionen für eine speziell für die Trocknung von archäologischen Materialien ausgelegte Gefriertrocknungsanlage und den hohen Betriebskosten. Eine „grüne“ Alternative publizierten Grattan/Maccawley (1978: 157-167), die eine Gefriertrocknung von großformatigen Hölzern während des kanadischen Winters an der Atmosphäre durchführten. Mangels technischer Ausrüstung wird die Gefriertrocknung an der

Atmosphäre für Lederfunde (Storch 1990: 15-17, Diesen/Storch 1992: 10-16), aber auch für Holzobjekte beschrieben (Zwetkow 1985: 72, Zumpe 1989: 38). Dabei wird der Wasserdampf an den Kühlschlangen in einer Gefriertruhe oder mit Hilfe von Adsorptionsmitteln wie Silicagel gebunden. Nielsen (1987: 143) beschreibt die Gefriertrocknung eines römischen Schiffes an der Atmosphäre, wobei das Schiff mit flüssigem Stickstoff eingefroren wurde und in der Ausstellung unter gekühltem Luftstrom getrocknet wurde. In den letzten Jahren sind weitere Arbeiten publiziert, die die atmosphärische Gefriertrocknung in der Praxis evaluiert haben (Jensen u.a. 2016: 409-416; Pokupčić u.a. 2016: 403-408). Beispielsweise wurden hier Konservierungsmittel mit einer hohen eutektischen Temperatur (Kapitel 4.4.1, Seite 34) eingesetzt, um die Trocknung zu beschleunigen (Jensen/Pedersen 2016: 123-125).

4.4 Schritte der Gefriertrocknung

Der Gefriertrocknungsprozess wird in vier Schritte unterteilt: das Einfrieren, wobei das Wasser in Eis transferiert wird, die Primärtrocknung, bei der das nicht gebundene Wasser entzogen wird und die Sekundärtrocknung, bei der das gebundene Wasser entfernt wird. Nach der Trocknung erfolgt die Rehydratation an der Umgebungsatmosphäre.

4.4.1 Das Einfrieren

Das Einfrieren stellt den technisch einfachsten und einen der wichtigsten Schritte während der Gefriertrocknung dar. Dieser Prozess ist aber vielleicht der komplexeste und bisher am wenigsten verstandene (Jennings 1999: 261). Das Einfrieren beeinflusst die Eigenschaften des Produktes wie Morphologie, Größe der Eiskristalle und hat damit auch Auswirkungen auf die Trocknungsdauer und den Energieverbrauch (Zwetkow 1985: 39, 59-60, Jennings 1999: 261).

Sehr reine Lösungen kristallisieren beim Abkühlen homogen aus. Aufgrund des Dipolcharakters von Wasser formen sich um die Moleküle größere, jedoch instabile Einheiten, die sog. Cluster (Oetchen/Haseley 2004: 13). Da bei vollkommen reinem Wasser kein Kristallisationskeim vorhanden ist, bleibt die Nukleation am Gefrierpunkt aus. Das Ausbleiben der Nukleation am Gefrierpunkt wird als Unterkühlung bezeichnet (Kapitel 7.3 Seite 79, Hallett 1966: 26). Die Cluster beginnen spontan bei tieferen Temperaturen (-39 °C) zu kristallisieren. Es bilden sich eine homogene, glasartige Struktur bzw. nur kleine Kristallkeime (Zwetkow 1985: 47, Kramer 1999: 8). An Partikeln oder Trennflächen in einer Lösung, den sog. Kristallisationskeimen, kristallisieren Wasser mit Verunreinigungen bzw. wässrige Lösungen aus (heterogene Kristallisation). Je höher die Anzahl und je größer die Ähnlichkeit der Geometrie der Kristallisationskeime mit der Eisstruktur ist, desto höher ist deren Effizienz. Sogar Bakterien können durch ein „ice nucleator protein“ auf ihrer Membran die Kristallisation bewirken (Burke/Lindow 1990: 80). Die Kristallisation geschieht normalerweise nicht am Gefrierpunkt des Wassers selbst, sondern unterhalb des Gefrierpunktes. Der Grad der Unterkühlung ist abhängig von der Art und Oberflächenbeschaffenheit der Verunreinigungen, den Kristallisationskeimen (Oetchen/Haseley 2004: 17). Dann wachsen die Eiskristalle außen schneller als innen, so dass sich Eissterne formen.

Struktur und Wachstum der Eiskristalle sind von Faktoren wie der Unterkühlung, der Abkühlgeschwindigkeit, der Viskosität der Lösung und dem Anteil des ungefrorenen Wassers abhängig (Meryman 1959: 628, Davies 1966: 11, Hallett 1966: 24, 26, Zwetkow 1985: 46, Jennings 1999: 69-71, Oetchen/Haseley 2004: 14, 21-22). Bei der Kristallisation des Wassers wird Energie in Form von Wärme freigesetzt (exotherme Reaktion, Kapitel 7.3 Seite 79).

Der Abkühlrate kommt eine besondere Rolle zu. Sie hat Auswirkungen auf den Grad der Unterkühlung und damit auf die Produktmorphologie. Bei einer geringen Abkühlrate unterkühlt die Lösung nur leicht, so dass die Nukleation und das Kristallwachstum bei einer hohen Temperatur und Dauer stattfinden. Eine heterogene Eisstruktur entsteht. Wird die Lösung schnell abgekühlt, so dass sie stark unterkühlt, bilden sich kleine Kristallisationskeime (Zwetkow 1985: 47, Kramer 1999: 7) und spitzwinklige Eisendriten, die sehr schnell wachsen. Die Eisstruktur ist homogener und dichter (Neumann 1952: 16-17, Jennings 1999: 69, Oetchen/Haseley 2004: 15-17). Anhand des Phasendiagramms von Wasser (Abbildung 11) wird ersichtlich, dass Wasser unter normalem Druck in hexagonaler Struktur auskristallisiert. Unter hohem Druck können auch andere Kristallstrukturen vorkommen (Riehle 1986: 218, Oetchen/Haseley 2004: 16).

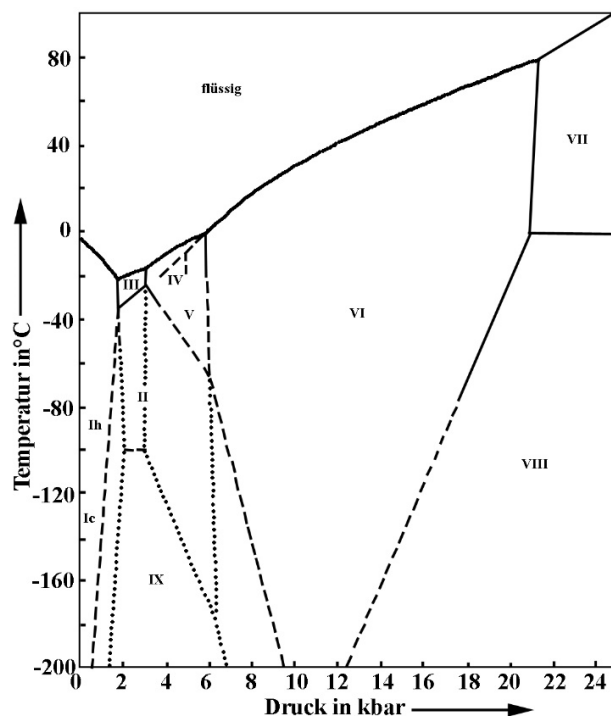


Abbildung 11: Phasendiagramm von Wasser. Ih hexagonales Eis, Ic kubisches Eis, III bis IX Kristallformen von Eis (Zeichnung nach Oetchen/Haseley 2004: 16).

Das oben beschriebene Kristallisationsverhalten ändert sich bei Lösungen, Suspensionen und anderen Mischungen. Beim Einfrieren von Lösungen werden Lösungsmittel und gelöster Stoff separiert. Die Mobilität des Wassers wird im Zwischengitter vollständig reduziert, so dass alle

Bestandteile in einem mechanisch festen Zustand sind (Oetchen/Haseley 2004: 17). Neben den gelösten Substanzen, der Einfrierrate und -temperatur sowie der Dauer des Einfrierens haben die Dauer und die Temperatur nach dem Einfrieren (Tempern, s.u.) Einfluss auf die Kristallisation (Jennings 1999: 263-267, Oetchen/Haseley 2004: 2, 18). Zudem ist das Wachstum der Eiskristalle von der Konzentration abhängig. An wässrigen Lösungen aus Saccharose wurde gezeigt, dass durch die Zunahme der Konzentration die Abstände zwischen den Eiskristallen erhöht werden. Dadurch wurde das Wachstum der Kristalle vermindert (Oetchen/Haseley 2004: 24-25). Große Eiskristalle, die sich beispielsweise bei einer niedrigen Abkühlrate oder geringen Konzentration bilden, werden effizient aus der umgebenden Matrix entfernt. Entweicht das gasförmige Wasser aus der Matrix, entstehen Fehlstellen bzw. Poren, die als Strömungskanäle fungieren. Daher ist der Widerstand der Matrix geringer und die Gefrierdrying effizienter (Abbildung 12, Zwetkow 1985: 59-63, Kramer 1999: 8-9, 14, 21, Amin u.a. 2004: 2248).

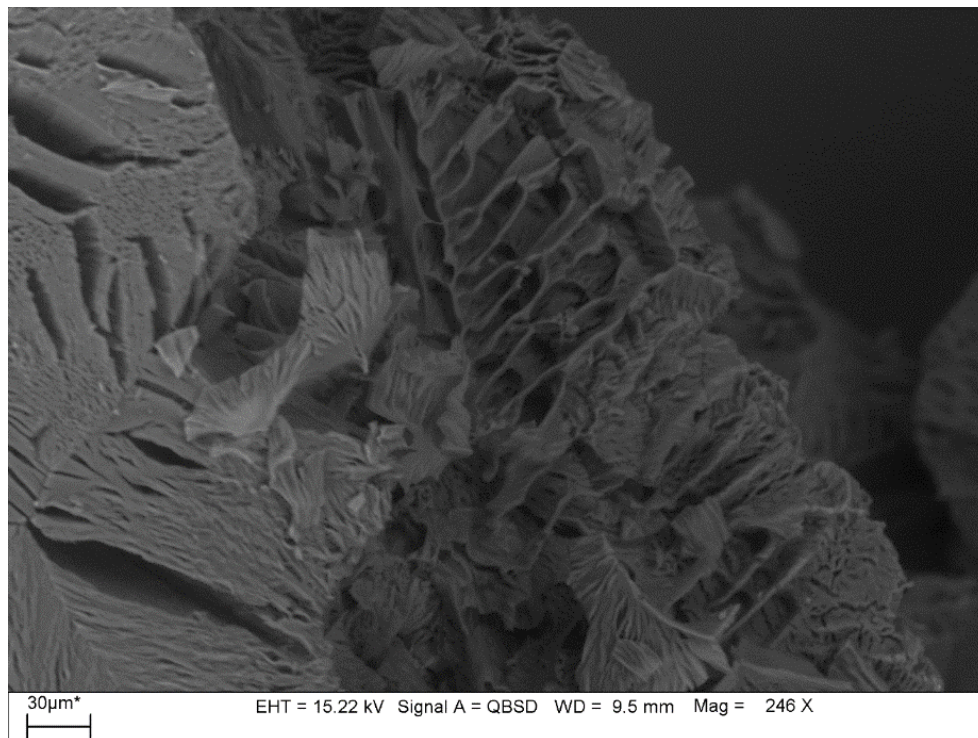


Abbildung 12: REM-Aufnahme von einer gefriergetrockneten wässrigen Lösung aus 20% PEG 4000: Die Abdrücke der ehemaligen primären Eiskristalle sind in der Struktur gut erkennbar. Entlang dieser Strömungskanäle kann das gasförmige Wasser aus der Struktur entweichen.

Nach der Phasentheorie von Gibbs (Gleichung 1) ist „die Varianz F eines Systems die Anzahl der intensiven Zustandsvariablen, die man unabhängig voneinander ändern kann, ohne dass sich die Anzahl der im Gleichgewicht vorliegenden Phasen ändert“.

$$F = C - P + 2$$

Gleichung 1: Phasentheorie nach Gibbs, wobei F als Varianz, C als Anzahl der Komponenten und P als Anzahl der Phasen definiert sind.

Beispielsweise ist im Phasendiagramm des Wassers ($C=1$, $P=3$) beim sog. Tripelpunkt (Abbildung 16, Seite 42) die Varianz $F = 0$, da weder Temperatur noch Druck frei gewählt werden können, ohne die Anzahl der Phasen (gasförmig, flüssig und fest) zu ändern. Liegen in diesem Einkomponentensystem zwei koexistierende Phasen (beispielsweise fest und flüssig) im Gleichgewicht, so erhöht sich der Freiheitsgrad auf 1. Der Druck (oder die Temperatur) kann beliebig verändert werden. Die zugehörige Temperatur (bzw. der zugehörige Druck) muss jedoch nachjustiert werden, um die Anzahl der Phasen nicht zu verändern (Jennings 1999: 87-88, Atkins/de Paula 2006: 191-193).

In einem System mit zwei Komponenten A und B, wird zumeist der Druck konstant gehalten, um das Phasendiagramm zu beschreiben. Der maximale Freiheitsgrad ist 2. Ein eutektisches Einfrierverhalten durchlaufen Lösungen mit gut kristallisierenden Inhaltsstoffen (Abbildung 13, Seite 17). Bei der eutektischen Zusammensetzung erfolgt eine abrupte Phasenänderung von flüssig nach fest. Die eutektische Temperatur wird definiert als der Punkt, bei dem die Varianz $F = 0$ ist ($C=2$, $P=3$). Die Änderung des Drucks bzw. der Temperatur ist nicht möglich, ohne die Anzahl der Phasen zu ändern (Jennings 1999: 100, 101). Im Eutektikum (e) liegt der niedrigste und eindeutig bestimmbare Schmelzpunkt der Mischungen vor (Kramer 1999: 10-11, Atkins/de Paula 2006: 205-206).

Bei der Kristallisation eines binären Gemisches mit einer untereutektischen Konzentration kristallisiert zunächst die Komponente A (z. B. Wasser) aus, so dass sich die Lösung immer weiter konzentriert. Dabei drücken die Eiskristalle die gelösten Stoffe entlang der Einfrierfront, wobei die Stoffe nicht in die Eisstruktur eingebaut werden (Davies 1966: 11, Jennings 1999: 262). Nach der Unterkühlung der Lösung steigt die Temperatur auf die Gleichgewichtstemperatur beim Einfrieren (engl. „equilibrium freezing temperature“). Die „equilibrium freezing temperature“ von Wasser entspricht der Temperatur, bei der alle drei Phasen (Aggregatzustände) koexistieren.

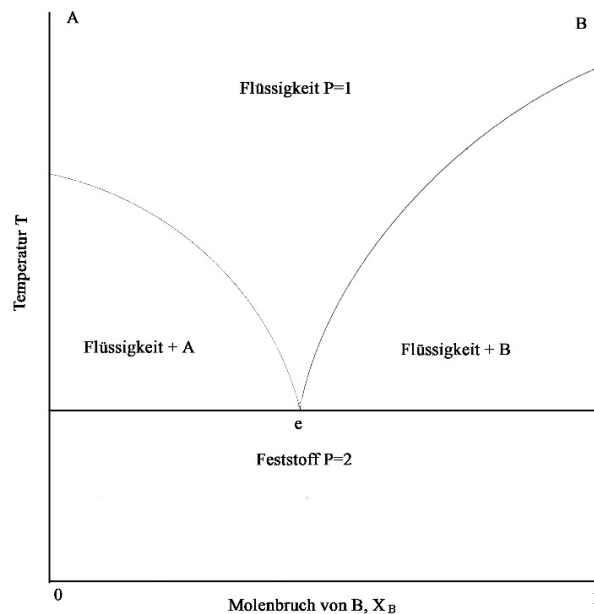


Abbildung 13: Phasendiagramm eines zwei-Komponenten-Systems (Zeichnung nach Atkins/de Paula 2006: 205).

Lösungen, die zur Übersättigung neigen, erstarren nach der Unterkühlung als amorphes Glas, anstatt am eutektischen Punkt zu kristallisieren. Die Lösung konzentriert sich entlang der Gefrierkonzentration durch die Auskristallisation des Wassers auf. Die Viskosität nimmt immer weiter zu bis zu einem viskoelastischen Zustand, dem sog. „rubber“ (Kramer 1999: 11). Dabei werden die für die Kristallisation notwendigen Diffusionsreaktionen gehemmt (Wolfe u.a. 2002: 158). Wenn die Viskosität der Lösung „gummi-elastisch“ ist, erstarrt das System, obwohl es thermodynamisch instabil ist, als unterkühlte Flüssigkeit „ohne vollständige Phasentrennung der Komponenten“ bei T_g' , der Glasübergangstemperatur der maximal gefrierkonzentrierten Lösung (MFCS).

Im Gegensatz zu den kristallinen Lösungen, die einen genau definierten Schmelzpunkt haben, weisen amorphe Substanzen eine Glasübergangstemperatur auf. Das sogenannte „non-frozen“ Wasser ist von der Glasphase umgeben. T_g' und w_g' , der Gehalt des „non-frozen“ Wassers sind produktspezifische Eigenschaften (Kramer 1999: 11-14, Pyne u.a. 2002: 901, Amin u.a. 2004: 2246, Oetchen/Haseley 2004: 19, 25, Meister 2009: 38-42). Zudem ist die Verglasung abhängig von der Konzentration (Oetchen/Haseley 2004: 18). Da hier die Kristallisation und damit die exotherme Reaktion ausbleiben, ist diese Temperatur nur schwierig in der Abkühlkurve zu erkennen (Abbildung 14, Abbildung 15, Seite 39, Kapitel 7.3, Seite 79).

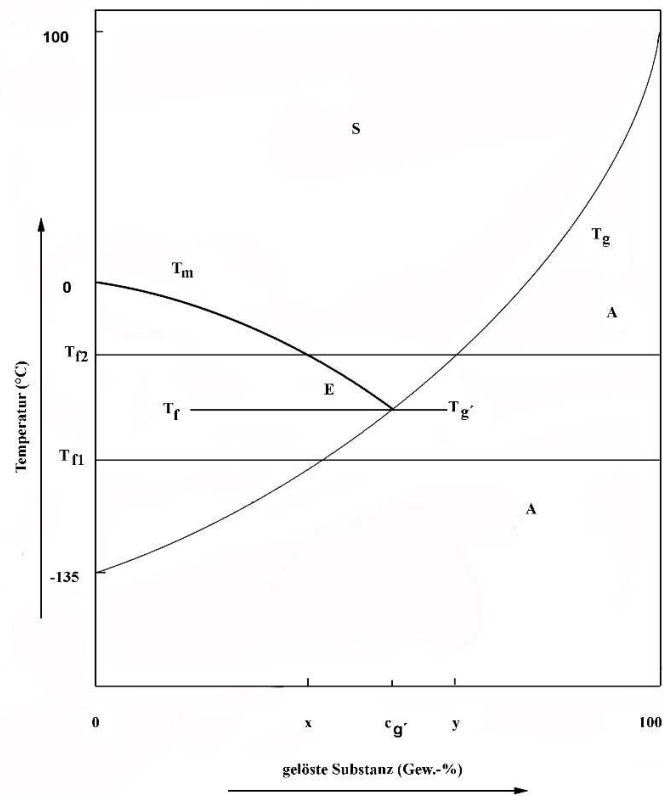


Abbildung 14: Idealisiertes Phasendiagramm beispielsweise von einer wässrigen Lösung aus Saccharose. A Amorpher Festkörper E Eis S Lösungsgebiet. Bei einer Trocknung im Bereich von T_{f1} bzw. T_{f2} würde das Produkt, abhängig von der Konzentration anschmelzen, rekristallisieren oder amorph verbleiben (Zeichnung nach Oetchen 1997: 27).

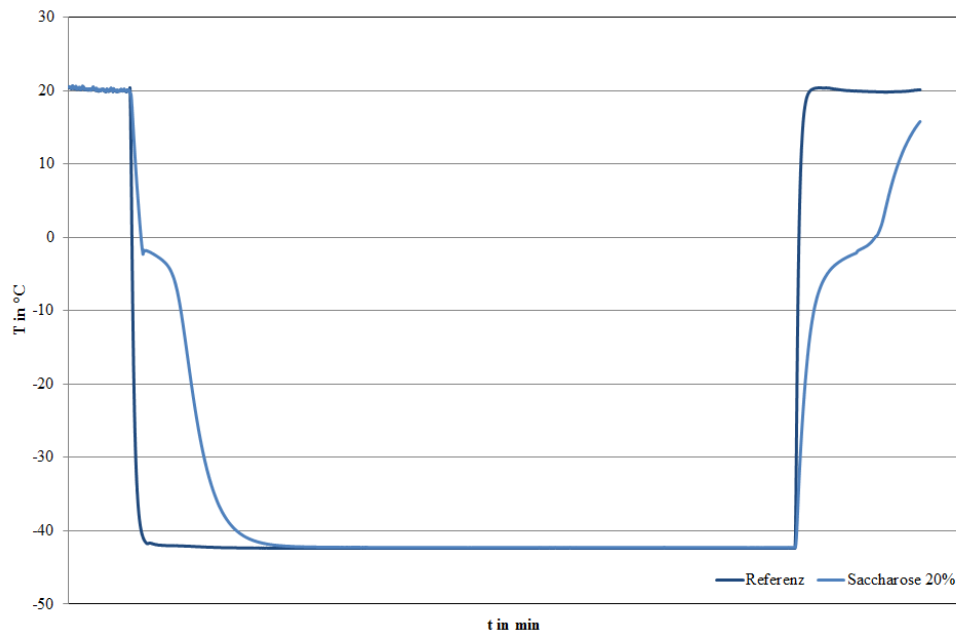


Abbildung 15: Einfrierkurve von einer Lösung aus Saccharose. Die Kristallisation des Eises ist in der Einfrierkurve zu sehen. $T_{g'}$ ist hier nicht zu erkennen.

In den meisten gefrorenen Lösungen liegen kristalline Feststoffe vor, die von amorphen Anteilen umschlossen sind. Die Lösung kristallisiert unvollständig aus, wobei ein Restanteil an der MFCS an der T_g' als amorphes Glas erstarrt (Jennings 1999: 263-267, Oetchen/Haseley 2004: 21, 29, 74-75).

Bei der Gefriertrocknung ist dieses nicht vollständig auskristallisierte Wasser schwierig zu entfernen. Das Produkt zeichnet eine hohe Restfeuchtigkeit aus, da der Abtransport des Wassers durch das amorphe Zwischengitter behindert wird (Oetchen 1997: 57, Jennings 1999: 266, Oetchen/Haseley 2004: 23-24). Der Abtransport von Wasser wird durch die Ausbildung von primären Eiskristallen gefördert (s.u.). Zudem sind kristalline Stoffe langzeitstabiler als amorphe Produkte. Daher werden die amorph verbliebenen Anteile durch Tempern (engl. „thermal treatment“ oder „annealing“) zur Kristallisation angeregt. Dabei wird die Lösung eingefroren und auf eine Temperatur über T_g' , jedoch unterhalb von T_{eu} erwärmt. Diese Temperatur wird eine Zeitlang gehalten. Während dieser Zeit gehen die amorphen Anteile des Lösungsmittels und des Konservierungsmittels in einen viskoelastischen Zustand über, wobei Kristallwachstum und Diffusion möglich sind. Infolge einer exothermen Reaktion kristallisieren die amorphen Anteile aus (Rekristallisation). Anschließend wird die Lösung wieder abgekühlt (Kapitel 7.2, Seite 71, Davies 1966: 11, Oetchen 1997: 57, Kramer 1999: 14). Oetchen (1997: 57-58) gibt zu bedenken, dass diese Wärmebehandlung *„für Produktionsmengen (...) sehr zeitaufwändig“* ist und *„in einem validierten Prozessablauf besonders untersucht und als reproduzierbar nachgewiesen werden“* muss.

4.4.2 Die Primärtrocknung

Bei der Primär- oder Haupttrocknung wird der größte Anteil des gefrorenen Wassers durch Sublimation aus dem Objekt entfernt. Dies ist bei der Gefriertrocknung archäologischer Bodenfunde von entscheidender Bedeutung. Prinzipiell unterscheidet sich die Sublimation von Eis von der Sublimation von Eiskristallen aus einer festen Matrix nicht, wie beispielsweise die Abhängigkeit der Sublimationsrate oder der Wärmeübertragung vom Druck zeigen. Jedoch kann der Transport des Wasserdampfes durch die Matrix behindert bzw. eingeschränkt werden (Zwetkow 1985: 59, Jennings 1999: 306-307).

Der Aggregatzustand des Wassers ist druck- und temperaturabhängig (Abbildung 16). Durch Absenkung der Temperatur bei Atmosphärendruck gefriert Wasser zu Eis. Wird der Umgebungsdruck unter das im Phasendiagramm des Wassers zu entnehmende Gleichgewicht (bei entsprechender Temperatur) gesenkt, lösen sich mehr Wassermoleküle, die ausreichend Energie und einen gerichteten Impuls erhalten, aus der Oberfläche. Über der Gleichgewichtskurve im Phasendiagramm von Wasser (bei entsprechender Temperatur) geht die Sublimationsrate gegen Null. Die Sublimation beginnt erst bei Drücken unterhalb der Gleichgewichtskurve (Jennings 1999: 286-287).

In der Gasphase kollidieren die Wassermoleküle mit den Gasmolekülen wie Sauerstoff und Stickstoff aus der Umgebung. Die freie Weglänge der Moleküle ist umgekehrt proportional zum Druck. D.h. je niedriger der Druck ist, desto länger die mittlere Weglänge, die das Molekül ohne

Kollision zurücklegt (Meryman 1959: 628, Zwetkow 1985: 61, Meier 2004: 22-25). Je nach Porengröße der umgebenden Matrix verändern sich die Strömungsverhältnisse des Wasserdampfs, was mit der sog. Knudsen Zahl¹ umschrieben wird (Zwetkow 1985: 61, Kochs 1990: 11). Damit wird die Wasserdampfströmung durch die Differenz des Wasserdampfdrucks über Eis und dem Druck auf der Oberfläche bestimmt (Zwetkow 1985: 61; Jensen/Jensen 2006: 158).

Der Wasserdampf resublimiert am Kondensator, dem kältesten Punkt. Durch Entzug des Wasserdampfs aus dem Gleichgewicht ist die vollständige Trocknung möglich. Ausschlaggebend dafür ist die Differenz der Wasserdampfpartialdrücke zwischen Kondensator und Produkt. Ist diese niedrig, ist die Sublimationsrate unter diesen Umständen gering und die Dauer des Prozesses sehr lang.

Durch die Verringerung des umgebenden Drucks wird der Prozess beschleunigt. Bei Oetchen/Haseley (2004: 139) wird die Ineffizienz der Gefriertrocknung bei Atmosphärendruck festgestellt. Insbesondere ist der Transport des Wasserdampfes zum Kondensator sehr ineffizient. Dementsprechend kann die Gefriertrocknung effektiv nur unter Vakuum erfolgen (Zwetkow 1985: 61-63; Kramer 1999: 18-21).

Da der Dampfdruck von Eis mit der Temperatur exponentiell zunimmt, kann mit der Erhöhung der Temperatur die Sublimation beschleunigt werden (Atkins/de Paula 2006: 138-139). Dieser Zusammenhang wird mit der Clausius-Clapeyronische Gleichung beschrieben: Die Gleichung beschreibt die Steigung der Gleichgewichtskurve des Dampfdrucks im Phasendiagramm eines reinen Stoffes, wie Wasser:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{sub} H}{RT^2}$$

Gleichung 2: Clausius-Clapeyronische Gleichung, mit dem Druck p, der Temperatur T, der Sublimationsenthalpie H und der Konstanten R.

Da die beiden Phasen (fest/gasförmig) im Gleichgewicht stehen, erhöht sich der Dampfdruck bei der Zunahme der Temperatur. Mit Hilfe der Gleichung kann vorausgesagt werden, wie sich der Dampfdruck mit der Temperatur ändert. Da die Sublimationsenthalpie größer ist als die Verdampfungsenthalpie ist die Steigung der Sublimationsdruckkurve höher als die der Verdampfungsdruckkurve.

¹ Die Knudsenzahl Kn wird durch den Quotienten aus der mittleren freien Weglänge der Moleküle in der Dampfphase und dem Porendurchmesser beschrieben (Kochs 1990: 11).

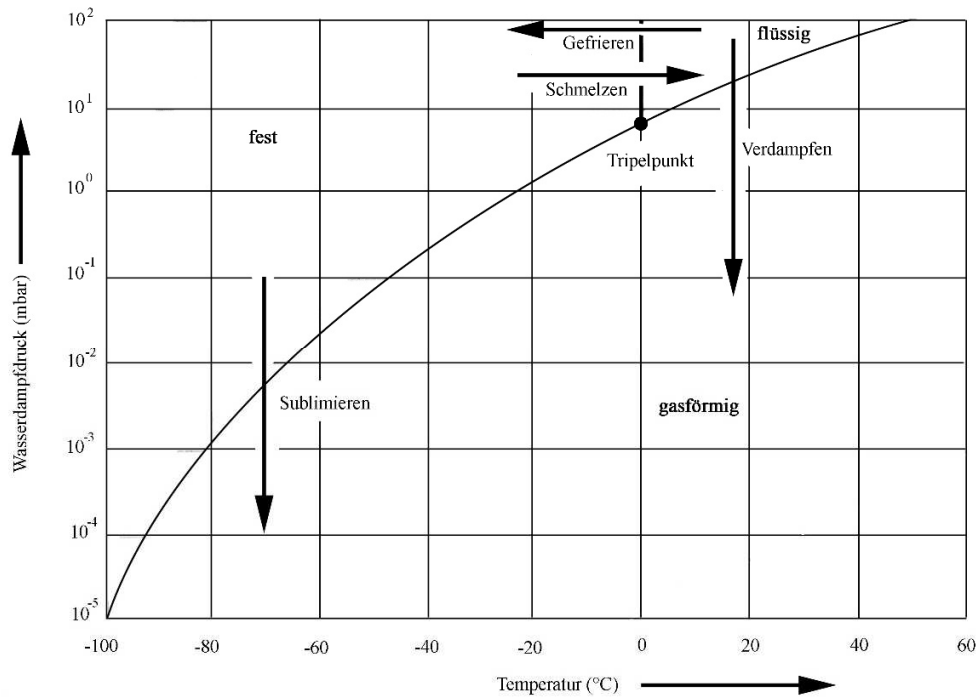


Abbildung 16: Phasendiagramm des Wassers (Zeichnung nach Oetchen 1997: 1).

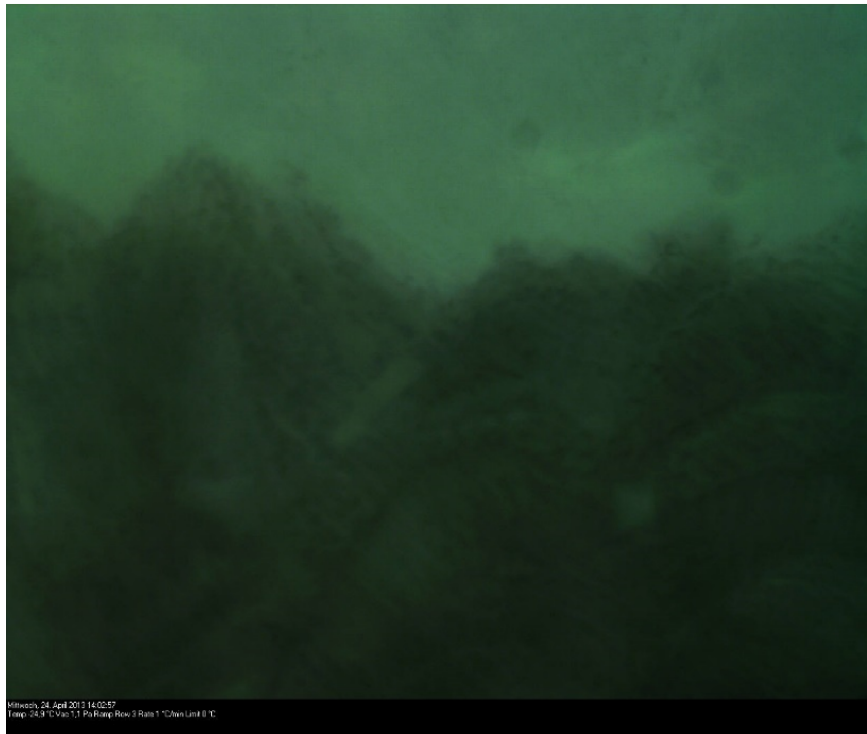


Abbildung 17: Im Durchlichtmikroskop sind die Primärkristalle einer niedereutektischen Lösung (20% PEG 2000) sichtbar, die als Strömungskanäle fungieren.

Das Wasser sublimiert aus Materialzonen eines Objektes, die sich immer weiter nach innen verlagern. Durch die voranschreitende Trocknung wird die getrocknete Zone immer größer, die der Wasserdampf überwinden muss. Die Bildung von Primärkristallen (Abbildung 12 bzw. Abbildung 17) durch eine niedrige Abkühlrate erleichtert das Entweichen von Wasserdampf aus den obersten Schichten. Bei voranschreitender Sublimation entweicht der Wasserdampf aus diesen Kanälen, die als Strömungsleitung funktionieren. Die Geschwindigkeit der Trocknung hängt demzufolge mit der Länge dieser Strömungsleitungen und der Schichtdicke der Matrix ab (Jennings 1999: 309, 312). Der Widerstand für den Wasserdampf erhöht sich, je kleiner die Poren und je höher die Konzentration und je größer der bereits getrocknete Bereich ist. Bei amorphen Systemen diffundiert das bereits sublimierte Wasser aus der Matrix, bis es über Poren das Produkt verlässt und am Kondensator resublimiert (Zwetkow 1985: 66, Kochs 1990: 11, Kramer 1999: 18-21). Eine geringe Porosität hat eine geringe Strömungsleitung zur Folge, wobei der Wasserdampf am Entweichen gehindert wird. Diese reduzierte Ableitung des Wasserdampfes führt zu einem Ansteigen der Produkttemperatur (Jennings 1999: 312).

Da für die Sublimation Energie notwendig ist, kühlt sich, abhängig von dem Kammerdruck und der Sublimationsrate, das Produkt während der Sublimation ab. Dementsprechend ist die Sublimationsrate abhängig von der zugeführten Wärmemenge. Für 1 g Wasser muss eine Sublimationsenergie von 2805 J aufgewendet werden (Kramer 1999: 18-19).

Die für die Sublimation notwendige Energie ist zwar abhängig von der Sublimationstemperatur, variiert aber zwischen -10 °C und -40 °C um weniger als 2%. Daneben wird ein kleiner Anteil an Energie verbraucht, um den Wasserdampf durch die getrockneten Schichten zu transportieren. Diese Energie wird durch die Kollision der Gasmoleküle (Konvektion), Wärmeleitung (Konduktion) und Wärmestrahlung übertragen (Kramer 1999: 18-19, Oetchen/Haseley 2004: 78). Da die Gefriertrocknung im Vakuum stattfindet, treten erhebliche thermische Widerstände auf, so dass die Wärmeübertragung durch Konvektion eine untergeordnete Rolle spielt. In der Pharmaindustrie werden temperierte Stellflächen verwendet, so dass die Wärme durch Konduktion zu sog. vials übertragen wird. Die Energieübertragung für die Sublimation von der Kammerwand zum archäologischen Bodenfund wird hauptsächlich über Strahlungswärme erfolgen, wobei die Energie im Objekt vermutlich durch Konduktion erreicht wird (Jensen/Jensen 2006: 157). Die Wärmeleitung der gefrorenen Substanz ist zwei bis drei Mal höher als die des getrockneten Materials (Zwetkow 1985: 68). Zudem ist die Wärmeleitfähigkeit von PEG drei bis zehn Mal geringer als die von Holz, da sich aufgrund der offenen und porösen Struktur des gefriergetrockneten Konservierungsmittels die Wärmeübertragung verringert. Damit reduziert sich die Sublimationsgeschwindigkeit mit Zunahme der Trocknungsfront (Jensen/Jensen 2006: 157).

Bei Zuführen von mehr Energie als durch Sublimation benötigt, steigt die Mobilität der Wassermoleküle im Zwischengitter (Jennings 1999: 283) und die Produkttemperatur. Beim Überschreiten von T_{eu} von kristallinen Lösungen taut die Lösung auf. Wasser wird freigesetzt und es kommt zu einem Verlust der porösen Gerüststruktur. Nach der Sublimation des Eises aus einer amorphen Struktur hat diese an der Kollapstemperatur T_c zu wenig Festigkeit, kollabiert oder es

kommt sogar zum Wiederauftauen der Lösung (engl. melt back), wobei das enthaltene Wasser als Weichmacher fungiert (Jennings 1999: 283, 309). Wird bei amorphen Systemen die Produkttemperatur T_g' erreicht, verändert sich die Viskosität der Lösung dramatisch. Beim Überschreiten von T_g' bzw. T_c kommt es zu Relaxationen und translatorischer Diffusion, zu Rekristallisation und viskosem Fließen. Folglich verlieren die Produkte ihre Porenstruktur. Das Resultat ist die Reduktion der Sublimationsrate, da der Abtransport des Wasserdampfes nicht mehr stattfinden kann. Das Produkt hat u.a. einen hohen Restfeuchtegehalt und zeigt physikalische und chemische Instabilität (Zwetkow 1985: 66, Kramer 1999: 11, 19, Pyne u.a. 2002: 901, Meister 2009: 26-28).

Demensprechend wird die Produkttemperatur während der Gefriertrocknung von der eutektischen Temperatur und der Kollapstemperatur der Lösungen bestimmt. Bei einer bekannten kritischen Temperatur der Konservierungslösung von beispielsweise -23 °C empfiehlt Jennings (1999: 312), die Produkttemperatur auf -28 °C einzustellen. Der Sicherheitsabstand von 5 °C unterhalb der kritischen Temperatur soll den Kollaps des Produktes verhindern.

Bei sehr hohen Sublimationsraten kann infolge von Diffusionswiderständen ein Rückstau verursacht werden, so dass der Wasserdampf die Feststoffbrücken in der Matrix brechen kann und der Wasserdampf entlang dieser Risse entweicht (Kramer 1999: 21). Niedrige Produkt- bzw. Objekttemperaturen resultieren in langsamen Trocknungsraten und langen Prozesszeiten und sind sehr schonend für das zu trocknende Gut. Da die Gefriertrocknung jedoch eine sehr energieaufwändige Methode ist, sollte der Prozess dennoch effizient gestaltet werden. Als Faustregel beschreiben Pikal/Shah (1990: 166) eine Verkürzung der Prozesszeit um 13%, wenn die Produkttemperatur um 1 °C erhöht wird.

Die Produkttemperatur kann durch die Temperatur des Vakuumkammer bzw. der Stellfläche reguliert bzw. kontrolliert werden, da der Wärmeaustausch davon abhängt. Insbesondere am Ende der Trocknung ist der Wärmeaustausch durch das getrocknete Produkt geringer, so dass die Kontrolle der Temperatur notwendig ist, um zu verhindern, dass sich das Objekt ohne Kühlung zu stark aufheizen würde. Die Kontrolle der Produkttemperatur ist essentiell, da nur so gewährleistet werden kann, dass die Trocknung der Lösungen unterhalb der kritischen Temperatur (T_c bzw. T_{eu}) stattfindet. Die Produkttemperatur beeinflusst den Druck, der unterhalb des zugehörigen Drucks im Phasendiagramm liegen sollte, um effizient zu trocknen (Jennings 1999: 321-325).

Für den Abtransport des Wasserdampfes ist der Kondensator verantwortlich, da sich der Wasserdampf am kältesten Punkt niederschlägt. Jennings (1999: 330-331) empfiehlt eine Temperaturdifferenz zwischen Kondensator und Produkttemperatur von mindestens 20 °C .

Die Sublimation ist eine „räumliche Erscheinung, bei der die sublimierenden Moleküle zuerst durch das Kristallgitter diffundieren und danach in den freien Raum geschleudert werden, wobei sie durch das kapillar-poröse Gerüst diffundieren“ (Zwetkow 1985: 74). Um den mathematisch komplizierten Vorgang zu vereinfachen, wurde hier mit Hilfe der „Stefanschen Bedingungen“² der

² Aufgrund der Komplexität der mathematischen Versuche, die Ergebnisse aus der statistischen Physik auszuwerten, wird das Gebiet der Phasenübergänge als Fläche modelliert (Zwetkow 1985: 74).

Begriff „Sublimationsfront“ eingeführt, die im getrockneten Objekt beweglich ist und dieses in eine getrocknete und eine noch gefrorene Zone aufteilt (Zwetkow 1985: 74). Die Wegstrecke unterteilt sich in zwei Schritte: Von der Sublimationsfront bis zur Oberfläche des Objektes und vom Objekt zum Kondensator. In der pharmazeutischen Technologie, Histologie oder Lebensmittelindustrie sind verschiedene Modelle zur Berechnung der Trocknungsdauer beschrieben (Malmström 1951: 688-692, Neumann 1952: 22, Oetchen 1997: 63-67, Jennings 1999: 287-291, Gieseler 2004: 16). Darin sind der Partialdruck des Wasserdampfes über dem Trocknungsgut, die Höhe der Produkttemperatur, der Druck in der Gefriertrocknungsanlage, die Kondensatortemperatur sowie der Produktwiderstand ausschlaggebend.

Um das Zusammenspiel der einzelnen Faktoren bei der Gefriertrocknung von archäologischen Bodenfunden besser zu verstehen und zur Optimierung des Prozesses, haben Jensen/Jensen (2006: 156-165) ein eindimensionales mathematisches Modell entwickelt. Daraus ergab sich die Formel für die Trocknungsdauer t .

Die Trocknungszeit nimmt quadratisch mit der Schichtdicke der Eisfront von der Oberfläche zur Sublimationsfront X_{Ice} und linear mit der Eisdichte $m_{Ice\ Vol}$ zu. Sie wird kleiner bei größerer Druckdifferenz zwischen dem Wasserdampfdruck in der Vakuumkammer P_{Cha} und dem aktuellen Wasserdampfdruck über dem Eis an der Kollapstemperatur $P_{Ice}(T_{Col})$ und größerer Durchlässigkeit k_{VT} Wasserdampftransferkoeffizient in der gefriergetrockneten Matrix. Die Eisdichte (Masse von Eis pro Volumeneinheit) $m_{Ice\ Vol}$ und die Durchlässigkeit k_{VT} hängen von der Porosität des Holzes bzw. des Konservierungsmittels ab. Folgende Richtwerte für die Vakuumkammer (< 7 bis 15 Pa bzw. -35 bis -20 °C) bzw. den Kondensator (3 bis 5 Pa bzw. -50 °C) werden empfohlen (Jensen u.a. 2009: 418).

$$t = \frac{m_{Ice\ Vol}}{2k_{VT}(P_{Ice}(T_{Col}) - P_{Cha})} X_{Ice}^2 \quad [s]$$

Gleichung 3: Trocknungsdauer nach dem eindimensionalen Modell von Jensen u.a. (2009: 418).

Als in Gleichung 3 eingehende Konstanten wurden der Wärmeleitungs- und der Stoffaustauschkoeffizient für archäologisches Holz und PEG 4000 experimentell bestimmt. Diese Daten wurden für imprägnierte Hölzer theoretisch kombiniert und sind abhängig von der Dichte der Holzproben bzw. der Konzentration der PEG-Lösung. Mit Excel (Microsoft), wurde die Dauer der Trocknung nach Gleichung 3 abgeschätzt. Diese Rechenergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten (Jensen/Jensen 2006: 156-165).

4.4.3 Die Sekundärtrocknung

Bei der Sekundärtrocknung wird das gebundene Wasser entfernt. Bei der Trocknung von pharmazeutischen Produkten werden bei Absenkung des Drucks und Erhöhung der Temperatur nach der Haupttrocknung das „non-frozen“ bzw. adsorbierte Wasser aus dem System entfernt (isotherme Desorption oder Sekundärtrocknung). Hierbei wird oberflächlich adsorbiertes Wasser,

Kristallwasser, Hydratwasser, oder in amorphen Bereichen eingeschlossenes Wasser entfernt. In kristalliner Matrix bleiben Kristall- und Hydratwasser erhalten, nur auf der Kristalloberfläche wird das Wasser entfernt. Bei amorphen Substanzen findet eine Diffusion aus der Glasphase statt. Die sekundäre Trocknung nimmt sehr viel Zeit in Anspruch, wobei wenig Wasser aus der Matrix entfernt wird (Zwetkow 1985: 62, Kochs 1990: 3, Kramer 1999: 22, Oetchen/Haseley 2004: 76-77). In den äußeren Bereichen des Produkts beginnt die Nach Trocknung schon während der Haupttrocknung. Da in den unteren Schichten noch das Eis sublimiert, kann zwischen der Primär- und der Sekundärtrocknung nicht scharf getrennt werden (Jennings 1999: 283). Wenn die letzten Eiskristalle sublimiert sind, erwärmt sich das Produkt. Die Endfeuchte des Produktes wird von der Kammer Temperatur und der Trocknungszeit beeinflusst. Der Kammerdruck spielt eine untergeordnete Rolle. Da T_g mit abnehmendem Wassergehalt der Substanz steigt, wird die Temperatur nur schrittweise, bis zur maximalen tolerierbaren Temperatur erhöht (Kramer 1999: 23, Oetchen/Haseley 2004: 76-77). Demensprechend ist hier die exakte kritische Temperatur der Materialien in Abhängigkeit vom Wassergehalt von Bedeutung. Dieser wird mittels gravimetrischen Methoden, Carl-Fischer Titration, Thermogravimetrie oder Infrarotspektroskopie bestimmt (Oetchen/Haseley 2004: 141-148).

Nielsen (1987: 143) erwähnt bezüglich der Sekundärtrocknung, dass deren Trocknungszeit um ca. 25% der Primärtrocknung beträgt. Bei der Gefriertrocknung von archäologischen Feuchtbodenfunden spielt die Sekundärtrocknung eine untergeordnete Rolle. Die Objekte werden nach der Primärtrocknung den Umgebungsbedingungen angepasst.

4.5 Zusammenfassung

Archäologisches Nassholz erhält sich unter Sauerstoffabschluss in sogenannten Feuchtböden. Das umgebende Sediment schließt das Objekt ein, so dass kaum mehr Sauerstoff zugänglich ist und die Lebensfähigkeit nur auf wenige Mikroorganismen beschränkt ist. Der im nahezu anaeroben Milieu stattfindende bakterielle Abbau beispielsweise durch EB ist sehr langsam, so dass sich archäologische Objekte über Jahrtausende erhalten können. Der Abbau des Holzes schreitet von außen nach innen voran. Dabei werden Polyose und Cellulose aus der Zellwand zersetzt; die aus Lignin bestehende Mittellamelle, die „cell corners“ und Teile der S3-Schicht sowie teilweise umgesetztes, amorphes „Restmaterial“ bleiben erhalten. Das Holz kann einen sehr inhomogenen Abbaugrad aufweisen. Neben intakten Zellwänden sind abgebaute Zellwände zu finden. Hier liegt auch die Schwierigkeit bei der Konservierung: Das Material bzw. die Methode muss sowohl gut erhaltene Zellwände an der Schrumpfung hindern als auch stark abgebaute Zellwände physikalisch stabilisieren (Hoffmann/Jones 1990: 64, Pedersen 2015: 98-100). Historisch wurden verschiedene Verfahren verwendet, um das kulturelle Erbe aus Holz, das sich unter diesen feuchten und anaeroben Bedingungen erhält, zu konservieren. Obwohl sie technisch sehr aufwändig ist, haben sich viele Labore auf die sogenannte Gefriertrocknungsmethode spezialisiert (z. B. Jensen u.a. 2011: 18, Schmidt-Reimann 2016: 353, Skinner u.a. 2016: 246, Stelzner u.a. 2016: 19-20). Bei der Gefriertrocknung werden die Funde zunächst mit einer wässrigen Lösung eines

Konservierungsmittels konserviert. Abhängig von den Eigenschaften des Konservierungsmittels liegt die wässrige Lösung nach dem Einfrieren kristallin oder amorph vor. Anschließend werden die Objekte eingefroren. Durch Anlegen des Vakuums wird der Sublimationsdruck erhöht und die Wassermoleküle sublimieren entlang der Strömungskanäle aus dem Objekt. Bei der teilweise auch parallel ablaufenden Sekundärtrocknung werden die noch am Konservierungsmittel bzw. Objekt gebundenen Wassermoleküle durch Desorption entfernt.

5 Auswahl der Konservierungsmittel

Abhängig von der Funktion des Objektes ist das Ziel der Konservierung, die Informationen des Objektes in Form, Oberfläche sowie der inneren Strukturen dauerhaft und ästhetisch zu bewahren und für die geisteswissenschaftliche und naturwissenschaftliche Forschung sowie einem interessiertem Publikum in Ausstellungen zugänglich zu machen. Dem muss eine mechanische Stabilisierung und Trocknung voraus gehen. Dank Erfahrungen aus der Vergangenheit wie die Konservierung der Vasa (Almkvist 2008, Fors 2008), Batavia (Richards 2016: 39-43), Mary Rose (Walsh u.a. 2014: 17743) oder der Osebergfunden (Braovac/Kutzke 2012: 482-483) können weitere Anforderungen an ein Konservierungsmittel formuliert werden, wie die Neutralisierung und der Schutz vor der Säureentwicklung im Holz sowie die Inaktivierung von schädlichen Metallionen (Christensen u.a. 2015: 3-4).

Ein Konservierungsmittel hat die Aufgabe, das Objekt unabhängig von seiner Größe dauerhaft zu stabilisieren. Die Anforderungen an die Konservierungsmittel sind Alterungsbeständigkeit, Inertheit, Beständigkeit gegenüber biologischem Abbau in der Lösung sowie Reversibilität³. Zudem sollten von dem Material keine gesundheits- und sicherheitsbedenklichen Risiken ausgehen (Christensen 2013: 71-81).

Die vorliegende Arbeit ist auf die Verwendung von wasserlöslichen Konservierungsmitteln, die bei der Gefriertrocknungsmethode eingesetzt werden sollen, fokussiert. In der pharmazeutischen Industrie⁴ werden sog. „bulking agents“ dazu verwendet, um die Wirkstoffe zu stabilisieren (Wodara 2008: 20). Von diesen erfüllt z.B. Glycin die Mehrheit die Anforderungen wie Alterungsstabilität bzw. „retreatability“ und vor allem biologische Abbaubarkeit für den Einsatz in der Holzkonservierung nicht. Daher wurden auf der Basis der Konservierungsliteratur die folgenden Chemikalien für die nachstehenden Untersuchungen ausgewählt.

³ Je nach Ziel der Konservierung und Funktion des Objektes müssen die Maßnahmen angepasst werden. Eine Festigung des Objektes sollte auch nach Jahren nach der Erstkonservierung möglich sein. Daher ist eine poröse Struktur der konservierten Holzstruktur notwendig (Williams 2016: 67, Christensen 2013: 75).

⁴ Neben „bulking agents“ werden Puffer, Lyo- und Cryoprotektoren sowie Stabilisatoren eingesetzt, um den eigentlichen Wirkstoff während des Gefrierens, der Gefriertrocknung und der Lagerung zu stabilisieren.

5.1 Polyethylenglykol

Polyethylenglykol (PEG; Abbildung 18) wird durch die Polymerisation von Ethylenoxid hergestellt und gehört zu den Polyethern. Neben der Polarität, dem Festpunkt und der Hygroskopizität ist die Viskosität von der molekularen Masse des Moleküls abhängig. In der pharmazeutischen, der kosmetischen und der Textil-, Gummi- und Keramikindustrie findet PEG viele Einsatzmöglichkeiten (Rebsdats/Mayer 2012: 541).

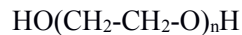


Abbildung 18: Strukturformel von Polyethylenglykol (PEG) mit dem Polymerisationsgrad n.

Bereits 1948/49 wurde in Schweden und in den USA die Konservierung von rezentem Holz mittels PEG, einer Art wasserlöslichem Wachs, beschrieben. Nur wenige Jahre später erwähnte Stamm die Möglichkeit, archäologisches Nassholz mit PEG zu behandeln (Grattan/Cook 1987: 169-170). Rosenqvist (1959b: 62) und Organ (1959: 100-103) beschrieben unabhängig voneinander die Verwendung von PEG und erzielten damit eine gute Formstabilisierung. So wurden ganze Schiffe mit dieser Methode konserviert. Das wohl prominenteste Beispiel ist die Vasa - das Schlachtschiff des Schwedenkönigs Gustav Adolf II - das 1628 auf seiner Jungfernfahrt sank und erst 1961 gehoben wurde. Der Konservierung gingen viele Studien und Überlegungen zur Konservierungsmethode voraus (Hoffmann 2013: 43-46). Bis zu ihrer Ausstellung im Jahre 1988 vergingen 27 Jahre (Elding 2012: 371). Erfahrungen mit Großprojekten, wie die Konservierung der 1962 gefundenen Wikingerschiffe von Skudelev in Dänemark, verbesserten die Techniken und das Wissen über die Konservierungsmethode, indem die Kettenlänge des PEG-Moleküls dem Abbaugrad angepasst wurde. Aufgrund des bei der Konservierung (95% PEG 4000) der Wikingerschiffe von Skudelev aufgetretenen osmotischen Kollapses, wurde, nach vielen Vorversuchen, nun auf PEG 2000 umgestellt. „*However, to some extent PEG 2000, still a solid impregnation agent at room temperature, can penetrate into the cell lumen and to some extent in the cell wall.*“ (Jensen u.a. 2011: 17).

Während der Konservierung der Bremer Kogge, dessen Holz unterschiedliche Abbaugrade aufweist, wurde von Hoffmann (1986: 110) die Zwei-Stufen-Tränkung entwickelt. Die Verwendung von LMW PEG⁵ bei der ersten Tränkung zielte auf die Stabilisierung der intakten Zellwände des gut erhaltenen Holzkerns. Anschließend wurde hochmolekulares (engl. „high molecular weight“ HMW) PEG eingesetzt, um die stark abgebauten Bereiche, bei denen nur fragmentarische Zellwände vorhanden sind, zu konservieren. Wenig abgebaute Hölzer mit einer Dichte von 0,4-0,5 g/cm³ können mit LMW PEG getränkt und anschließend luftgetrocknet werden (Jensen/Gregory 2006: 551). Auch großformatige Holzobjekte werden heute immer noch mit dieser Methode konserviert. PEG ist wohl das am häufigsten verwendete Konservierungsmittel für organische

⁵ PEGe mit einem niedrigen Molekulargewicht (engl. „low molecular weight“) also PEG 200-600, sind bei Raumtemperatur flüssig und in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar (Clariant o.J.: 25).

Feuchtbodenfunde. Es wird sowohl in Kombination mit der Lufttrocknung als auch mit der Gefriertrocknung eingesetzt (Kapitel 4.3, Seite 32).

Der Nachteil in der Anwendung des hygroskopischen LMW PEG ist, dass die kritische Temperatur der wässrigen Lösung in den üblichen Kühlsystemen eines Restaurierungslabors nicht unterschritten werden kann (Kapitel 7.1, Seite 70, Strætkvern 2002: 347-349, Jensen/Schnell 2005: 288, Wiesner/Beirowski 2012: 535). Zudem sind die LMW PEGe bei der Lagerung mobil, wandern aus dem Objekt heraus und bergen aufgrund ihrer Hygroskopizität ein erhöhtes Risiko von Abbaureaktionen nach der Konservierung. Auch werden plastizierende Effekte, das Herauslaufen von LMW PEG sowie die Absenkung der Druckfestigkeit konservierter Proben beschrieben (Botfeldt/Petersen im Druck). Insbesondere bei großen und schweren Objekten wie der Bremer Kogge, der Vasa oder der Mary Rose sind Deformationen und Bewegungen nach ihrer Erstkonservierung mit HMW und NMW PEG dokumentiert. Die Bewahrung dieser besonderen und veränderlichen Fundobjekte ist Gegenstand der neueren Forschungen.

In vielen Laboren sind ausschließlich HMW PEG für die Vortränkung gebräuchlich (Jensen u.a. 2011: 19). Insbesondere stark abgebaute Objekte, die bei der Lufttrocknung stark kollabieren und schrumpfen, werden durch HMW PEG stabilisiert (Jensen/Gregory 2006: 551).

Bei der oxidativen Alterung von PEG wird es in mehreren Reaktionsschritten zu niedermolekularen Fragmenten wie Ameisensäure oder Essigsäure, Aldehyde, CO₂, Wasser und Wasserstoff gespalten (Geymayer u.a. 1991: 84-85, Glastrup 1997: 379, 1996: 219, Mortensen 2009: 75-76). Die Holzmatrix mindert den oxidativen Abbau - und Messungen an Originalen wie den Skuldelev Schiffen, der Vasa, dem Oberländerschiff und der Bremer Kogge zeigten, dass der Abbau sehr langsam ist (Mortensen 2009: 75). Zudem kann PEG als Ionentransporter fungieren (Walsh u.a. im Druck).

Tabelle 1: Chemische und physikalische Eigenschaften von PEG (Sicherheitsdatenblatt Carl Roth GmbH, Clariant).

	PEG 400	PEG 2000	PEG 4000
Chemische Formel	HO(C ₂ H ₄ O) _n H		
Synonyme	Carbowachs, PEG, Polyglycol, Polyoxyethylen		
CAS.no.	25322-68-3		
Aggregatzustand	flüssig (Flüssigkeit)	fest (verschiedene)	fest (verschiedene)
Molekulare Masse M [g/mol]	380 – 420	1.800 - 2.200	3.700 - 4.400
Schmelzpunkt (F)/Gefrierpunkt [°C]	4 – 8	48-52	53-58
Dampfdruck bei 20 °C [hPa]	<0,1	<0,01 hPa	<0,01 hPa
Löslichkeit in Wasser in %	∞	58%	55
Siedepunkt [°C]	>250	o.A.	o.A.
Zersetzungstemperatur [°C]	360	360	360
Zündtemperatur [°C]	360*	420* (PEG 1000)	
Flammpunkt [°C]	240	260-270	260-270
Dichte [g/cm ³]	1,12	1,2	1,2
ph-Wert (Wasser: 100 g/l, 20 °C)	4 – 7	5-7	5-7
Dynamische Viskosität [mPa s] bei 20 °C	105 - 140	50-62 (50% /H ₂ O)	110 - 145
Toxizität		nicht wassergefährdend	

5.2 Saccharose

Saccharose (Abbildung 19) ist ein Disaccharid, wobei α -D-Glucose und β -D-Fructose durch eine 1,4-glycosidische Bindung miteinander verbunden sind. Saccharose ist sehr säureempfindlich und kann bereits bei pH 8,5 hydrolysiert werden. Auch durch enzymatische Hydrolyse kann Saccharose wieder in seine Bausteine gespalten werden. Saccharose ist, aufgrund seines süßen Geschmacks, eines der bedeutendsten Lebensmittelzutaten und kommt in Pflanzen wie Zuckerrohr, Zuckerrohr oder Zuckerpalmen in größeren Mengen vor. Neben dem süßen Geschmack sind Eigenschaften wie Körper, Struktur, Feuchtigkeitsrückhaltevermögen, Geschmacksverstärkung und Konservierung von industrieller Bedeutung (Römpp 1997: 3892-3894).

Das erste Patent zur Stabilisierung von Holz durch Saccharose (Rohrzucker) wurde 1904 von Powell eingetragen. Bereits im Vorfeld zur Konservierung der Vasa wurden zudem Experimente mit Lösungen aus Saccharose durchgeführt (Parrent 1985: 63; Grattan/Carke 1987: 181). Parrent (1985: 70-72) erweiterte die Untersuchungen und erzielte vertretbare Stabilisierungsergebnisse und schlug Empfehlungen zur Behandlung von archäologischem Nassholz mit Saccharose vor. Vergleichende Studien beispielsweise von Koesling (1992: 209-212, 1994: 221-217) oder Hoffmann (1996: 231-240) zwischen dem preisgünstigen Konservierungsmittel Saccharose und PEG schlossen sich an. Auch Fallstudien dokumentieren die Anwendung von Saccharose in den 1990ern: beispielsweise die Konservierung eines bronzezeitlichen Einbaums aus Ivera, Italien (Strigazzi 1997: 258), der 18 Meter lange mittelalterliche Lastensegler von Immenstadt am Bodensee (Öxle/Schlichtherle 1992: 43), das Beck's Schiff oder das Frieslandschiff (Hoffmann 2013: 84-89).

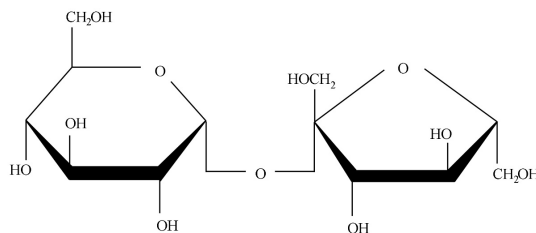


Abbildung 19: Strukturformel von Saccharose (Zeichnung nach Römpp 1997: 3892).

Die Vorgehensweise besteht darin, das Holz in aufsteigenden Lösungen aus Saccharose zu tränken. Anschließend wird das Holz an der Luft getrocknet. Die Kombination mit der Gefriertrocknung wurde auch vorgeschlagen und angewendet. Dabei bleibt der Zucker zunächst amorph und rekristallisiert innerhalb der nächsten ein bis zwei Tage (Dumkow/Preuß 1990: 187, Potthast 1995: 16, 34, Jensen u.a. 2013: 109).

Der Vorteil der Zuckerkonservierung lag in der Affinität des Zuckers zu Holz, seiner kleinen Molekülgröße und der damit verbundenen schnellen und effektiven Konservierung. Als Nachteil dieser Methode erwies sich jedoch, dass die Ergebnisse, im Gegensatz zu anderen Verfahren,

weniger vorhersehbar sind (Hoffmann 1996: 231). Zudem ist es schwierig, stark abgebaute Hölzer mit Saccharose zu stabilisieren (Imazu/Morgoś 1997: 236). Die Lösungen können nur durch massiven Einsatz von Bioziden stabilisiert werden (u.a. Mietke/Martin 1999: 289; Hoffmann 2013: 86-90). Denn durch Säure oder enzymatischen Abbau von Mikroorganismen wird das Disaccharid Zucker in seine stark hygroskopischen Bausteine Glukose und Fruktose gespalten (u.a. Schiweck 1996: 241), was die Lagerung der zuckerkonservierten Hölzer erschwert. Aus diesem Grund geben heute viele Restauratoren anderen Methoden den Vorzug, so dass die Zuckerkonservierung kaum noch Anwendung findet.

Tabelle 2: Chemische und physikalische Eigenschaften von Saccharose (Sicherheitsdatenblatt Carl Roth GmbH; *<http://www.gestis.de> 10.08.2017).

Chemische Formel	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁
Synonyme	D(+)-Saccharose, β-D-Fructofuranosylα-D-glucopyranosid, Rübenzucker, Rohrzucker, Saccharose
CAS.no.	57-50-1
Aggregatzustand	Fest (Pulver, kristallin)
Molekulare Masse M	342,30 g/mol
Schmelzpunkt (F)/Gefrierpunkt	169 - 170 °C bei 1.013 hPa
Dampfdruck	o.A.
Löslichkeit in Wasser	1970 g/g bei 15 °C *
Siedepunkt [°C]	o.A.
Zersetzungstemperatur [°C]	160-186 *
Zündtemperatur [°C]	350
Flammpunkt [°C]	o.A.
Dichte [g/cm ³]	1,5737 bei 30 °C *
pH Wert (Wasser: 100 g/l, 20 °C)	ca. *7
Dynamische Viskosität [mPa s] bei 20 °C	o.A.
Toxizität	Nicht wassergefährdend

Neben Saccharose sind Zuckeralkohole (Polyole)⁶ interessant für die Holzkonservierung, da sie gesundheitlich unbedenklich sind. Aufgrund ihrer Variation in Hygroskopizität und Löslichkeit finden Zuckeralkohole ein großes Anwendungsspektrum. Da eine Carbonylgruppe fehlt, sind die Polyole resistenter gegenüber Enzymen, Säuren, Basen und Hitze (Schweck u.a. 2012: 3).

Sorbitol, D-Mannitol, Invertzucker, Pentaerithritol und Saccharose wurden kommerziell an frischem Holz angewendet, bevor PEG die Materialien verdrängt hat. Neben Sorbitol wurden Experimente mit Saccharose, D-Mannitol und Invertzucker für archäologisches Holz gemacht, die zeigen, dass durch Saccharose als Tränkungsmedium eine bessere Dimensionsstabilität erzielt wird, wobei die Ergebnisse schwanken. Zudem sind die durch Saccharose konservierten Funde weniger fragil. Mit Saccharose konservierte Funde kollabierten nicht und zeigen ein natürliches Erscheinungsbild. Dennoch war die Dimensionsstabilisierung nicht zufriedenstellend.

⁶ Zuckeralkohole oder Polyole werden durch Reduktion von einfachen oder komplexen Zuckern hergestellt, wobei die Aldehyd- bzw. Ketogruppe durch eine Hydroxylgruppe ersetzt wird (Schweck u.a. 2012: 2).

Zusammenfassend sind die Ergebnisse mit Saccharose und Polyosen erratisch. Die Lösungen sind anfällig gegenüber Mikroorganismen. Insekten und Ungeziefer können das konservierte Holz befallen (Grattan/Clarke 1987: 183-184).

Zuckeralkohole wurden als Alternative vorgeschlagen, um die Nachteile bezüglich Hygroskopizität, Formstabilität, thermische Stabilität und biologische Abbaubarkeit zu kompensieren (Imazu/Morgoś 1997: 238). Zahlreiche Forschungen beschäftigten sich beispielsweise mit Lactitol MC, Trehalose und D-Mannitol (Murray 1985: 33-35, Morgós u.a. 2008: 1074-1081).

5.3 D-Mannitol

D-Mannitol (Abbildung 20) wurde früher aus Pflanzen extrahiert. Heute wird D-Mannitol aus Invertzucker gewonnen (Hydrierung des Fruktoseanteils). Neben der Lebensmittelindustrie findet D-Mannitol vor allem in der pharmazeutischen Industrie Anwendung. Aufgrund seiner Eigenschaft, aus einer wässrigen Lösung zu kristallisieren, der geringen chemischen Reaktivität und Hygroskopizität sowie seiner exzellenten Formstabilität bei der Gefriertrocknung, wird D-Mannitol in der pharmazeutischen Industrie gerne als Füllstoff beispielsweise in Tabletten verwendet (Römpf 1995, Pyne u.a. 2002: 907; Botez u.a. 2003: 214, Schweck u.a. 2012: 17). Die antioxidierende Wirkung von D-Mannitol (Schweck u.a. 2012: 7) wäre ein Vorteil für die Konservierung von Materialkombinationen, beinhaltet aber auch eine gewisse chemische Stabilität.

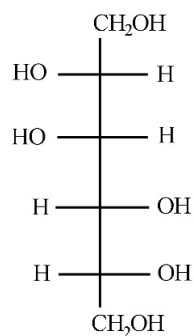


Abbildung 20: Strukturformel von D-Mannitol (Zeichnung nach Schweck u.a. 2012: 15).

In dem von Murray (1985: 34) publizierten Versuch wurden D-Mannitol und PEG zur Konservierung von archäologischem Nassholz gegenübergestellt. Die Probekörper wurden 5 bis 10 Tage in einer 15%igen wässrigen Lösung konserviert und bei -20 °C eingefroren und anschließend gefriergetrocknet. Die Vorteile der Methode liegen darin, dass das Konservierungsmittel sehr schnell in die Holzstruktur diffundiert und daher nur sehr kurze Tränkungszeiten (<70% gegenüber dem Standardverfahren mit PEG) notwendig sind. Aufgrund der geringen Löslichkeit von nur 15% bei Raumtemperatur (s.u.) ist der Materialverbrauch gering, wodurch das Verfahren, verglichen mit der PEG-Konservierung, kostengünstiger ist. Zudem erfüllt D-Mannitol auch die Gesundheits- bzw. Sicherheitsvoraussetzung bei der Konservierung von Großobjekten. Die Dauer der

Gefriertrocknung wird, verglichen mit der Standardkonservierung PEG, auf 50% verkürzt. Der Nachteil ist, dass keine Festigung und kein „bulking“⁷ stattfindet, so dass die Schrumpfung des Holzes nicht verhindert wird, wohl aber Zellkollaps. Die Funde sind nach der Konservierung fragil. Grattan/Clark (1987: 184) sowie Jensen/Pedersen (2016: 214) sprechen die Fragilität auch der geringen Löslichkeit von D-Mannitol zu. Die Konservierung mit D-Mannitol ist nur in Kombination mit der Gefriertrocknung empfehlenswert, was auch Versuche von Jensen/Pedersen (2016: 123-124) bestätigen. Da D-Mannitol auch als Bakteriennährboden Verwendung findet (Römpp 1995), ist das Erhitzen der Lösung erforderlich und eine wiederholte Benutzung der Tränklösung nicht empfehlenswert (Murray 1985: 34). Verglichen mit Saccharose und Sorbitol wurde mit D-Mannitol weniger Dimensionsstabilität erzielt, die Proben waren sehr fragil und rissig, zeigten weiße Rückstände auf der Oberfläche und rochen unangenehm (Cook/Grattan 1984: 233-238, Grattan/Clark 1987: 183-184).

Tabelle 3: Chemische und physikalische Eigenschaften von D-Mannitol (Sicherheitsdatenblatt Carl Roth GmbH, <http://www.gestis.de> 10.08.2017, **Sicherheitsdatenblatt Merck 10.08.2017).

Chemische Formel	C ₆ H ₁₄ O ₆
Synonyme	D-Mannitol
CAS.no.	69-65-8
Aggregatzustand	fest
Molekulare Masse M [g/mol]	182,2
Schmelzpunkt (F)/Gefrierpunkt [°C]	164 – 169 bzw. 166-168*
Dampfdruck bei 20 °C [hPa]	o.A.
Löslichkeit in Wasser	213 g/l bei 20 °C
Siedepunkt [°C]	164-295 bei 4 hPa**
Zersetzungstemperatur [°C]	o.A.
Zündtemperatur [°C]	410
Flammpunkt [°C]	o.A.
Dichte [g/cm ³]	o.A.
pH-Wert (Wasser: 100 g/l, 20 °C)	5 - 7
Dynamische Viskosität [mPa s] bei 20 °C	o.A.
Toxizität	Nicht wassergefährdend

Versuche von Jones u.a. (2009: 218) zeigten nur eine geringe Dimensionsstabilisierung von mit D-Mannitol konserviertem Holz. Dennoch finden die Autoren, dass die Konservierungsmethode aufgrund der niedrigen kritischen Temperatur (Kapitel 7.2.3, Seite 71) weiter verfolgt werden sollte. Auch Jensen u.a. (2013: 109) verweisen auf diese mögliche Alternative und Jensen/Pedersen (2016: 123-125) argumentieren, dass D-Mannitol aufgrund der geringen Masse nach rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen und nach den Versuchen zur Dimensionsstabilisierung an rezenten Testkörpern (Spateln aus Birke) in der Zellwand adsorbiert wird. Die Schrumpfung der rezenten Proben, die nach der Konservierung luftgetrocknet wurden, war höher als die gleicher Testkörper bei der Gefriertrocknung. Hingegen war die Schrumpfung der Testkörper, die mit Sorbitol

⁷ Der Term „bulking“ wird in der Holztechnologie dafür verwendet, dass die Zellwände aufgefüllt wurden bzw. gequollen vorliegen (Grattan/Clarke 1987: 165-166).

konserviert wurden, sowohl bei der Gefriertrocknung als auch bei der Lufttrocknung höher, je geringer die Konzentration war. Bei stark abgebauten Hölzern ergab nur das gefriergetrocknete D-Mannitol gute Resultate, so dass die Methode von Pedersen u.a. (im Druck) weiter verfolgt wird. Aufgrund der hohen kritischen Temperatur (Kapitel 6, Seite 61) ist das Konservierungsmittel, gerade auch im Hinblick auf eine atmosphärische Gefriertrocknung (Kapitel 4.3, Seite 32), eine mögliche Alternative zum Standardverfahren mit PEG.

5.4 Lactitol MC

Lactitol MC (Abbildung 21) ist ein Disaccharid aus Galactose und Sorbitol, die durch eine O-glycosidische Bindung miteinander verknüpft sind. Lactitol MC ist ein synthetisches Polyol, das durch katalytische Hydrierung von Lactose (Disaccharid aus D-Galactose und D-Glucose) bei Temperaturen zwischen 70 und 30 °C und einem Druck von 30-75 bar hergestellt wird. Lactitol MC findet Anwendung in der Lebensmittelindustrie als kalorienreduzierter und zahnfreundlicher Süßstoff. Aufgrund seines ähnlichen Einfrierverhaltens wie Saccharose wird Lactitol MC bei der Eiscremeproduktion und als effizientes „Antifreezingent“ bei Surimi verwendet. Die Viskosität von Lactitol MC in Lösung ist mit der von Saccharose vergleichbar (Schweck u.a. 2012: 21).

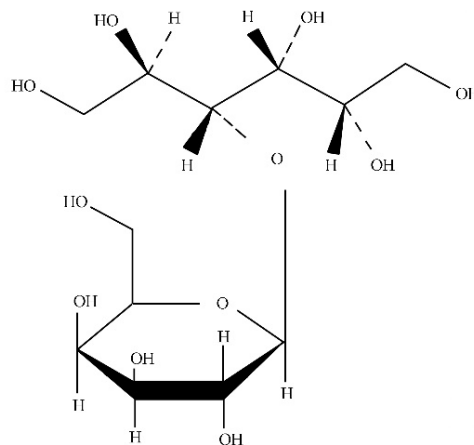


Abbildung 21: Strukturformel von Lactitol MC (Zeichnung nach Schweck u.a. 2012: 21).

Lactitol MC ist aufgrund seines Galactoseanteils wesentlich resistenter gegenüber vielen Mikroorganismen als Saccharose und nicht hygroskopisch (Imazu/Morgós 1997: 238-239). Imazu/Morgós (1999: 213) zeigen seine Wirtschaftlichkeit und Dimensionsstabilisierung (engl. „Anti-Shrink-Efficiency“, Kapitel 8.6, Seite 106, ASE 95-98%) an einem ca. 700 Jahre alten Sarg aus einer japanischen Schirmtanne ($U_{max} = 400$ bis 200%). Die Konservierung erfolgte innerhalb 18 Monaten, wobei das Objekt bis zu einer Konzentration aus 60% bei 50 °C imprägniert wurde. Laut Versuchen von Imazu/Morgós (1997: 251) wird eine ASE von 99% bei Weichhölzern erzielt, wobei Konzentrationen von 70% Verwendung fanden. Bei Hartholz wurden etwas höhere

Konzentrationen von ca. 89% verwendet. Damit wurde durch Lactitol MC eine höhere Dimensionsstabilität als durch Saccharose erzielt.

Bei der Trocknung einer wässrigen Lactitol MC Lösung können drei verschiedene Kristalltypen entstehen: Lactitol Monohydrat, Di- und Trihydrat. Die Bildung von dem Lactitol MC Trihydrat, das sich auf der Oberfläche als weißer Schaum niederschlägt, geht mit einer Volumenzunahme einher, so dass Risse im Objekt entstehen können. Die Schädigung von stark abgebautem Holz wird von Imazu u.a. (2016: 110) hervorgehoben. Daher sollte die Endkonzentration der Badlösung 85% erreichen und die Objekte über 50 °C getrocknet werden, so dass Lactitol MC Monohydrat entsteht (Imazu/Morgós 1997: 250; 2002: 415-417). Zudem ist die Zugabe eines Biozids notwendig. Insbesondere ist aber die Stabilisierung von sehr stark abgebauten Hölzern problematisch, so dass hier noch mehr Forschung notwendig ist (Wevers 2005: 318-320, 328-329; Hoffmann 2013: 95). Wevers (2005: 329) vermutet, dass beim Lufttrocknen eine Hülle gebildet wird. Daher dauert die Lufttrocknung sehr lange und es erfolgt eine Neuverteilung des Konservierungsmittels. Die Konservierung von Kompositobjekten ist mit Lactitol und Trehalose denkbar (Bade 2008: 77-81).

Tabelle 4: Chemische und physikalische Eigenschaften von Lactitol MC (Imazu/Morgós 1997: 237 bzw. Schweck u.a. 2012: 21-22).

Chemische Formel	C ₁₂ H ₂₄ O ₁₁ · H ₂ O,			
Synonyme	4-0(β-D-galactocil)-D-glutol			
	Anhydrit	Monohydrat	Dihydrat	Trihydrat
CAS.no.	585-86-4	81025-04-9	81025-03-8	
Aggregatzustand	fest	fest	fest	fest
Molekulare Masse M	344,3	362,3	380,3	o.A.
Schmelzpunkt (F)/Gefrierpunkt	149-152	95-150	75	58-65
Dampfdruck	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.
Löslichkeit in Wasser	70 °C 89%	57,1 g/100g Lösung bei 20 °C	o.A.	o.A.
Thermische Dekompositon [°C]	>170	o.A.	o.A.	o.A.
Flammpunkt	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.
Dichte	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.
pH-Wert	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.
Dissoziationskonstante	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.
Toxizität	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.

5.5 Trehalose

Trehalose (Abbildung 22) ist ein süß schmeckendes Disaccharid, bestehend aus zwei Glucosemolekülen, die durch eine 1,1-glycosidische Bindung verbunden sind. Es ist ein Reservekohlehydrat in Pilzen, Hefen, Flechten, Algen, Bakterien und Moosen. Trehalose dient beispielsweise als bakteriogischer Nährboden (Römpp 1997: 4621). Es kristallisiert schnell und vollständig als Dihydrat aus.

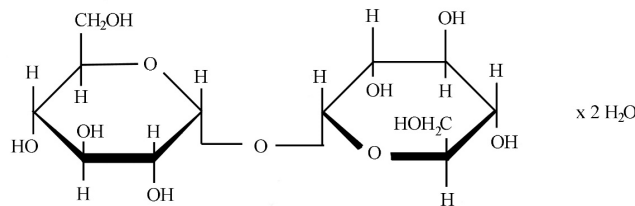


Abbildung 22: Strukturformel von α,α Trehalose Dihydrat (Zeichnung nach Schudt-Weiz/Strell 1985: 451).

In der Nassholzkonservierung kam Trehalose zum Einsatz, um bei der Konservierung mit Lactitol MC (s.o.) die Bildung von Trihydraten zu verhindern. Durch die Zugabe von Trehalose werden geringere Konzentrationen von Lactitol benötigt ($T < 50\text{ °C}$; $c < 85\%$). Zudem wird die Löslichkeit von Lactitol MC bei einem Zusatz von Trehalose gesteigert (Imazu/Morgós 2002: 415-7), so dass die Trocknung bei Raumtemperatur möglich ist (Imazu u.a. 2016: 110).

Exzellente Resultate wurden durch die Konservierung von Holzfunden mit Trehalose erzielt. Wegen seines geringen Molekulargewichtes hat das Konservierungsmittel den Vorteil, dass die Diffusion in das Holz schnell ist und es in die Zellwände eingelagert werden kann. Zudem kann die Konservierung mit Trehalose als weitgehend reversibel betrachtet werden, da es löslich in Wasser ist. Heute ist durch neue Produktionstechnologien der Preis im Gegensatz zu Lactitol MC geringer. Empfohlen wird eine Konzentration von 72% unter Zusatz eines Biozids und eine schnelle Trocknung, wobei durch ein schnelles Abkühlen während der Kristallisation von Trehalose zunächst kleine Kristalle gebildet werden sollen, die das Objekt festigen (Imazu u.a. 2016: 110-7). Bei einem Vergleich zeigten mit Trehalose konservierte Hölzer, die durch deren Lagerung am Meeresgrund mit Eisenverbindungen angereichert waren, eine höhere Stabilität als Objekte, die mit PEG konserviert wurden. Dementsprechend soll sich die Methode auch für Materialkombinationen eignen (Imazu u.a. im Druck).

Aufgrund der hohen Langzeitstabilität von Trehalose wurden von Kennedy/Pennington (2014: 195-200) Versuche zur Dimensionsstabilisierung von Holzspateln mit hoch konzentrierten Lösungen aus Trehalose (45% (w/w) und 60% (w/w)) durchgeführt, die gute Erfolge zeigten.

Tabelle 5: Chemische und physikalische Eigenschaften von Trehalose (Sicherheitsdatenblatt Carl Roth GmbH).

Chemische Formel	$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2H_2O$
Synonyme	D(+)-Trehalose Dihydrat; Mycose; Mutterkornzucker α -D-Glucopyranosyl- α -D-glucopyranosid
CAS.no.	6138-23-4
Aggregatzustand	fest (Pulver, kristallin)
Molekulare Masse M [g/mol]	378,3
Schmelzpunkt (F)/Gefrierpunkt [°C]	97 - 99
Dampfdruck bei 20 °C [hPa]	o.A.
Löslichkeit in Wasser	wasserlöslich
Siedepunkt [°C]	o.A.
Zersetzungstemperatur [°C]	o.A.
Flammpunkt [°C]	o.A.
Dichte [g/cm ³]	o.A.
pH-Wert (30%)	4,5-6,5
Dynamische Viskosität [mPa s] bei 20 °C	o.A.
Toxizität	Nicht wassergefährdend

5.6 Luviskol K30

Polyvinylpyrrolidon (PVP, Abbildung 23) wurde infolge der fundamentalen Arbeit von Reppe 1939 von der BASF patentiert; die Einsatzmöglichkeiten reichen von der Lebensmittelindustrie bis zur pharmazeutischen Industrie. PVP wird industriell durch radikalischer Initiation aus N-Vinyl 2 Pyrrolidon hergestellt. Das PVP Luviskol K30 ist ein weißes Pulver, in wässriger Lösung leicht gelb, und findet vor allem in der Kosmetikindustrie als Inhaltsstoff für Haargel, Haarspray etc. Anwendung (Harreus 2012: 1-2).

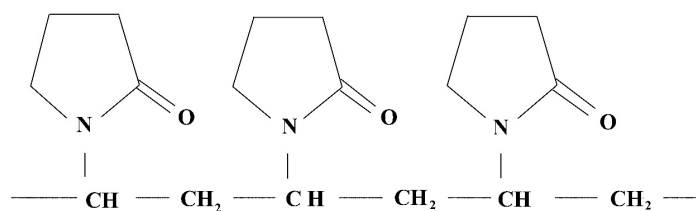


Abbildung 23: Strukturformel von Polyvinylpyrrolidon (Zeichnung nach dem Sicherheitsdatenblatt, BASF).

Bei der Konservierung von archäologischen Textilien wurde Luviskol K30 LMW PEG beigelegt, wobei die Aufgabe des Luviskol K30 in der Festigung der Fasern bestand (u.a. Elmer 1973: 18, Feldtkeller 1989: 131). Mehrere Studien kritisieren allerdings die mangelnde Festigung der konservierten Funde (z.B. Odvody 2010: 84, Hug 2003: 133-134). Aufgrund seiner hohen molekularen Masse (MW 30 000) kann es bei der Konservierung vermutlich nicht in die Fasern eindringen. Das PVP ist ein Polymer mit cryoprotektiven Eigenschaften (Peacock 1990: 25), ohne

dass der Gefrierpunkt und der Dampfdruck wesentlich herabgesetzt werden. Das Einfrieren bei -20 °C ist ausreichend (Elmer 1973: 18). Luviskol K30 bindet sowohl Farb- als auch Gerbstoffe und fällt beispielsweise unter stark alkalischen Bedingungen aus. Zudem bildet es Komplexverbindungen mit Metallionen. Die Anwendung für Cellulosefasern ist aufgrund seines niedrigen pH-Wertes nicht empfehlenswert. Seine Verwendung bei der Konservierung von Textilien wurde bisher nicht eingehend untersucht (Peacock 1990: 25).

Tabelle 6: Chemische und physikalische Eigenschaften von Luviskol K30 (BASF, Sicherheitsdatenblatt).

	NVP (Monomer)	PVP
Chemische Formel	C ₆ H ₉ NO	o.A.
Synonyme	N-vinylpyrrolidone, 1-vinyl-2-pyrrolidone, 1-ethenyl-2-pyrrolidinone	
CAS.no.	88-12-0	9003-39-8
Aggregatzustand	flüssig	fest
Molekulare Masse M [g/mol]	114,14,	30000 (Peacock 1990: 30)
Schmelzpunkt (F)/Gefrierpunkt [°C]	13,5	o.A.
Dampfdruck bei 20 °C [hPa]	0,12 a	o.A.
Löslichkeit in Wasser	vollständig	löslich
Siedepunkt [°C]	90 – 92	o.A.
Zersetzungstemperatur [°C]	o.A.	o.A.
Flammpunkt [°C]	95	o.A.
Dichte [g/cm ³] 20 °C	1,043	o.A.
pH-Wert (Wasser: 100 g/l, 20 °C)	o.A.	o.A.
Dynamische Viskosität [mPa s] bei 20 °C	2,4	o.A.
Toxizität	o.A.	o.A.

5.7 Klucel EF

Klucel EF (Abbildung 24) ist ein modifizierter Celluloseether, eine Hydroxypropylcellulose (HPC), die seit 1912/13 entwickelt und in den 1920er Jahren kommerziell vertrieben wurde. Seit Ende des Zweiten Weltkrieges werden Celluloseether von Restauratoren verwendet. HPC wird aus reiner Cellulose hergestellt, die beispielsweise aus Baumwolle oder Holz gewonnen wird. Nach einer Behandlung mit Natronlauge wird die Cellulose durch Propylenoxid zur Reaktion gebracht, wobei Etherbindungen entstehen. Anschließend wird die HPC neutralisiert und gereinigt (Feller/Wilt 1990: 11-12). Wegen des geringen Substitutionsgrades ist HPC anfällig gegenüber mikrobiellem, thermischem und oxidativem Abbau (Horie 1987: 127, Feller/Wilt 1990: 94).

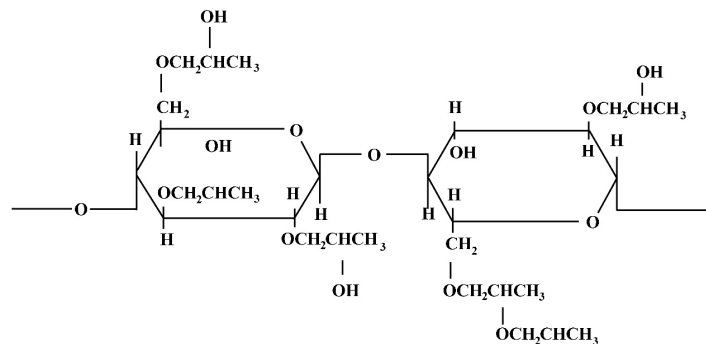


Abbildung 24: Strukturformel von HPC (Zeichnung nach Feller/Wilt 1990: 16).

Celluloseether wurden bei der Konservierung von Textilien (Peacock 1990: 25-30) oder auch Leder (Lemoine/Bonnot-Diconne 2002: 604-605) verwendet. Die Konservierung von Nassholz durch Methylcellulose ist beispielsweise bei der Konservierung von der Moorleiche aus Peiting belegt (Schlabow 1961: 10) und stand bei der Konservierung der wikingerzeitlichen Schiffsfunde aus Oseberg zur Diskussion (Rosenqvist 1959b: 62). Die Konservierung und Gefriertrocknung von Holz, das mit Klucel EF (10%) konserviert wurde, zeigte eine gute Effizienz, wobei die Eindringtiefe aufgrund des hohen Molekulargewichtes eher gering war (Unger 1990: 101, Giachi 2010: 99-100).

Tabelle 7: Chemische und physikalische Eigenschaften von Klucel EF (Produktinformation der Firma Ashland).

Chemische Formel	s.o.
Synonyme	o.A.
CAS.no.	o.A.
Aggregatzustand	fest
Molekulare Masse M [g/mol]	80 000
Schmelzpunkt (F)/Gefrierpunkt [°C]	100-150
Dampfdruck bei 20 °C [hPa]	o.A.
Löslichkeit in Wasser	o.A.
Siedepunkt [°C]	o.A.
Zersetzungstemperatur [°C]	o.A.
Flammpunkt [°C]	o.A.
Dichte [g/cm ³]	o.A.
pH-Wert (Wasser: 100 g/l, 20 °C)	o.A.
Dynamische Viskosität [mPa s] bei 20 °C	250-800 (10%ige Lösung)
Toxizität	o.A.

6 Vergleichende Untersuchungen der Konservierungsmittleigenschaften

6.1 Eigenschaften der Konservierungsmittel

Die ausgewählten Konservierungsmittel werden entsprechend des Arbeitsablaufs auf ihre Eignung getestet: Zunächst werden die Eigenschaften der Konservierungsmittel, die für die Tränkung von organischen Materialien notwendig sind, bestimmt: pH-Wert, Oberflächenspannung der Lösungen sowie Sorptions- und Quellungspotential. Zudem sollen die Formstabilität sowie die Morphologie der gefriergetrockneten Konservierungsmittel analysiert werden. Der Parameter „Hygroskopizität“ der Konservierungsmittel, der bei der präventiven Konservierung der Funde ausschlaggebend ist, wird im letzten Abschnitt betrachtet. Die Ergebnisse werden in Kapitel 6.9, Seite 66 zusammengefasst. Die Ergebnisse der Einzelmessungen sind im Anhang, Kapitel 11.3, Seite 144 dokumentiert.

6.2 pH-Wert

Holz, Nadelholz eher als Laubholz, ist gegen schwache und verdünnte Säuren bei Raumtemperatur weitgehend beständig. Starke Säuren führen in hohen Konzentrationen zu einer Quellung und Holzverzuckerung, bei der die Cellulose sowie Polyose hydrolytisch zu monomeren Zuckern gespalten werden. Dies führt zu einer Abnahme der Holzfestigkeit (Kühnen/Wagenführ 2002: 53-54; Almkvist/Pearson: 2006: 678-679). Über längere Zeit kann es zur völligen Destruktion des Holzes kommen (Unger 1990: 19, Unger u.a. 2001: 43). Pedersen (2009: 98; Pedersen u.a. 2012: 185-206) konnte nach einer Lagerung in 80 °C heißem Wasser sowie in heißer (80 °C) Azelainsäure (pH 2) in Konzentrationen von 0,1 (w/w), 0,6 (w/w), 0,7 (w/w), 0,8 (w/w) an stark abgebauten Nassholzproben eine chemische Veränderung mittels Fourier-Transform-Infrarotspektrometer (FTIR) feststellen.

Holz quillt bei höheren pH-Werten. Dies führt zu einer Abnahme der mechanischen und der biologischen Festigkeit (Unger 1990: 19; Unger u.a. 2001: 43). Ab pH 9 gehen Lignin und die Polyosen in Lösung (Kühnen/Wagenführ 2002: 53-54), wobei die Polymere durch sehr hohe pH-Wert hydrolysiert werden (Almkvist/Pearson: 2006: 682).

Zur Messung des pH-Wertes wurden die Lösungen (Tabelle 8) von insgesamt 50 g (w/w) mittels einer mit kalibrierten (100 g) Waage (Denver Instruments Mxx-123 (max. 120 g d = 0,001 g) angesetzt. Der pH-Wert der Lösungen wurde mit einer pH-Elektrode InLab routine von Mettler Toledo und dem pH-Meter Mettler Toledo FiveEasy™ pH Meter Fe20 gemessen. Nach Messung der Temperatur der Lösung und einer Zwei-Punkt Kalibrierung (pH 4 und pH 7) vor jedem Arbeitstag wurden die Lösungen in dreifacher Wiederholung gemessen. Durch eine automatische Endpunktfunktion wurde, bei einem stabilen Wert, das Ende der Messung automatisch festgelegt.

Tabelle 8: Lösungen der getesteten Konservierungsmittel.

Nummer	Substanz	c [%]
#1	PEG 2000	20
#2	PEG 4000	20
#3	PEG 400	20
#4	D-Mannitol	20
#5	Trehalose	20
#6	Saccharose	20
#7	Lactitol MC	10
#8	Luviskol K30	20
#9	Klucel EF	10

6.3 Oberflächenspannung

Für eine potentielle Lufttrocknung wäre eine niedrige Oberflächenspannung vorteilhaft, um die Gefahr eines Zellkollapses zu reduzieren. Die Oberflächenspannung der folgenden Lösungen (Tabelle 8) wurde mit der „Capillary-Height Method“ nach Jensen u.a. (2012: 229) bestimmt. Zunächst erfolgte die Bestimmung der Dichte der Lösungen bei 20 °C mittels Pyknometer. Dazu wurden die Lösungen in einem Kühlschrank abgekühlt und in der Hand auf 20 °C erwärmt. Zur Temperaturmessung diente der Datalogger (Testo) mit zwei externen Pt100 Messfühlern. Das Gewicht der Lösung wurde mit einer kalibrierten (100 g) Waage (Denver Instruments Mxx-123 (max. 120g d=0,001 g)) gemessen und die Dichte mit Hilfe der Formel gemäß

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \left[\frac{g}{cm^3} \right]$$

ermittelt. Anschließend wurde eine Kapillarpipette in die Lösung eingetaucht und die Höhe der Lösung mit einer Schieblehre (Genauigkeit 0,1 mm) abgenommen. Der Vorgang wurde dreimal wiederholt.

$$\gamma_{sol} = \frac{h_{sol} \cdot \rho_{sol} \cdot \gamma_{ref}}{h_{ref} \cdot \rho_{ref}}$$

wobei h die Höhe der Lösung in der Kapillarpipette, ρ die Dichte und γ die Oberflächenspannung beschreibt. Deionisiertes Wasser diente hier als Referenz.

6.4 Sorption

Die Einlagerung der Konservierungsmittel in die Holzstruktur ist wichtig für die Dimensionsstabilisierung des Holzes. Daraus ergibt sich die Eignung des Konservierungsmittels zur Verhinderung von Schrumpfungen (Kapitel 3.2 Seite 28). Anhand rezenter und homogener Holzproben kann die Sorption in die Zellwand sowie die Quelleigenschaften der Konservierungsmittel eingeschätzt werden. Das Experiment wurde in Anlehnung an Strætkvern (2001: 91-93), Jensen u.a. (2012: 227-243) und Pedersen u.a. (2012: 185-206) an Spateln durchgeführt. Dabei wurde auf die Vorbehandlung durch Auskochen wie bei Pedersen u.a. (2012: 189) verzichtet, um ein Verwerfen und Verziehen der Testkörper und daraus resultierende Messfehler zu vermeiden. Die Verwendung von Mundspateln ist auch bei

Kennedy/Pennington (2014: 195) zur Ermittlung der Schrumpfung von Saccharose, Trehalose und Sucralose beschrieben.

Die Mundspateln aus Birkenholz (Kapitel 11.3.4, Seite 146) wurden mit einer Bandsäge auf eine Länge von 30 mm geschnitten. Die Testkörper wurden im Ofen bei 105 °C bis zu einem konstanten Gewicht getrocknet. Die Proben wurden in einem Exsikkator, dessen Luftfeuchtigkeit mit Silikagel auf 0% RH (relative Luftfeuchtigkeit) eingestellt wurde, abgekühlt. In diesem Zustand wurde die tangential Dimension der Spatel mit einer digitalen Schieblehre (Wiha digiMax[®]) auf 0,01 mm genau gemessen und die Proben mit Bleistift beschriftet.

Drei zufällig ausgewählte Probekörper wurden für 60 Tage bei Raumtemperatur in 100 ml der Konservierungslösungen (Tabelle 8, Seite 62) imprägniert. Als Referenz diente deionisiertes Wasser. Nach der Tränkung wurden die Proben erneut vermessen und ein Teil der Probekörper an der Luft getrocknet. Der andere Teil wurde bei -40 °C eingefroren und drei Monate in der Gefriertrocknungsanlage des Landesamtes für Denkmalpflege in Baden-Württemberg gefriergetrocknet (-27 -35 °C, 10 Pa)⁸. Nach der Trocknung wurden sie bei 0% RH und ca. 21 °C in einem Exsikkator klimatisiert und nach drei Tagen vermessen.

6.5 Quellung

Das Quellungsvermögen der Holzstruktur durch die Konservierungsmittel wurde, wie in Kapitel 6.4 (Seite 62), modellhaft an Spateln aus rezentem Birkenholz durch Wägung vor und nach ihrer Konservierung untersucht. Analog zu den tangentialen Dimensionen wurde hier das Gewicht der Proben auf drei Dezimalstellen mit der Waage (Sartorius BP310S) dokumentiert.

6.6 Formstabilität

Bei der Gefriertrocknung erhalten die Lösungen eine bestimmte poröse Struktur, die die Dimensionen des Objektes stabilisiert. Die Bestimmung der Formstabilität der Konservierungsmittel wurde nach Jensen u.a. (2012: 230-131) und Hoffmann u.a. (1991: 198-202) durchgeführt. Dazu wurden 17 ml der jeweiligen Lösung (Tabelle 9) in Rechteckdosen aus Polystyrol eingefüllt. Diese wurden bei -40 °C eingefroren und bei ca. -27 -35 °C, 10 Pa; drei Monate in der Gefriertrocknungsanlage des Landesamtes für Denkmalpflege in Baden-Württemberg gefriergetrocknet.⁹ Anschließend wurden die getrockneten Testlösungen fotografisch und schriftlich dokumentiert.

⁸ Aufgrund der technischen Voraussetzungen der Gefriertrocknungsanlage konnte die Produkttemperatur den gemessenen kritischen Temperaturen nicht angepasst werden. Die Temperatursteuerung der Anlage ist nicht möglich.

⁹ Aufgrund der technischen Voraussetzungen der Gefriertrocknungsanlage konnte die Produkttemperatur den gemessenen kritischen Temperaturen nicht angepasst werden. Die Temperatursteuerung der Anlage ist nicht möglich.

Tabelle 9: Ausgewählte Testlösungen zur Bestimmung der Formstabilität bzw. der Morphologie.

Lösung Nr.	Substanz	c in %
#1	PEG 2000	20
#2	PEG 4000	20
#3	PEG 4000, PEG 400	20, 5
#4	PEG 4000, PEG 400	20, 10
#5	PEG 4000, PEG 400	20, 20
#6	D-Mannitol	10
#7	Trehalose	20
#8	Saccharose	20
#9	Lactitol MC	20
#10	Klucel EF	10
#11	Luviskol K30	20

6.7 Morphologie

Die strukturelle Stabilität der Produktmorphologie der gefriergetrockneten Konservierungsmittel wurde in einem Langzeit- bzw. Hitzetest geprüft. In Anlehnung an Langzeithaltbarkeitstests zur Stabilitätsprüfung von Arzneimitteln wurde hier die Strukturstabilität der beschriebenen Konservierungsmittel getestet. Für die Klimazone I, zu der Deutschland gehört, werden Langzeitlagerbedingungen von 21 °C und 45% rH vorgeschrieben, bei der die Langzeittests durchgeführt werden müssen. Beschleunigte Haltbarkeitstests erlauben die Prognose über die Haltbarkeit des Medikaments. Stressbedingungen in Klimazone I bedeuten 25 °C und 60% rH, wobei ein Hitzetest bei 40 °C und 75% rH angewendet wird (Grimm/Gothier 1999: 551-552, Schmitz 2011: 19-20).

Zur Ermittlung der Stabilität der Produktmorphologie wurden 33 ml der Konservierungsmittellösungen (Tabelle 9) in Schraubdeckelbechern bei ca. -35 - -27 °C, 10 Pa und drei Monaten gefriergetrocknet. Nach der Trocknung wurden Proben entnommen und in einer Glasflasche bei 0% rH und 4 °C gelagert und ihre Morphologie im Rasterelektronenmikroskop dokumentiert. Für die Lagerungstests wurden folgende Bedingungen ausgewählt:

- neun Monate Langzeittest bei 20 °C und 43% rH¹⁰,
- Beschleunigter Hitzetest bei 40 °C und 70% rH für 24 h und für 6 Monate. Die Bedingungen wurden im Klimaschrank der Firma Vötsch eingestellt, wobei ein Datalogger 148 h die Bedingungen dokumentiert.

Nach der Lagerung wurde die Struktur der Proben erneut im Rasterelektronenmikroskop dokumentiert (Kapitel 11.3.6, Seite 151).

¹⁰ Die relative Luftfeuchtigkeit von 43% wurde mit einer gesättigten Lösung aus K₂CO₃ eingestellt.

6.8 Hygroskopizität

Die relative Luftfeuchtigkeit (rH) bestimmt, wieviel Feuchtigkeit in der Luft, am Objekt bzw. am Konservierungsmittel adsorbiert ist. Bei der Wasseraufnahme bilden sich zunächst Sorptionsschichten von Wasser, die durch van der Waals-Kräfte gebunden sind. In entfernteren Schichten kann auch freies Wasser vorliegen. Bei der Anlagerung weiterer Wasserschichten, also Flüssigkeitsbrücken, bilden sich kapillare Haftkräfte, die die einzelnen Partikel zusammenhalten. Umgibt die Flüssigkeit den Feststoff, verschwinden die kapillaren Haftkräfte und die Menge der Feststoffe wird durch die Oberflächenspannung zusammengehalten. Die einzelnen Flüssigkeitstropfen sind darin bestrebt sich zu vereinigen (Rumpf 1958: 146-147). Bei in Wasser löslichen Konservierungsmitteln können sich diese infolge ihrer hygroskopischen Eigenschaften durch die Wasseraufnahme vollständig auflösen. Dieser Verflüssigungspunkt ist abhängig von der Masse und der Struktur sowie der funktionellen Gruppen des Moleküls (Jensen u.a. 2012: 102). Infolge derartiger Reaktionen können Museumsobjekte durch Kollaps, Quellung, Aufweichen, Auskristallisationen bzw. Ausfällungen o.ä. beschädigt werden (Rumpf 1958: 155; Jensen u.a. 2012: 84). Die Verfügbarkeit von Wassermolekülen erhöht die Ionenmobilität und das Potential für mögliche Abbaureaktionen; zum anderen wird mikrobielles Wachstum beschleunigt. Damit spielt die relative Luftfeuchtigkeit eine zentrale Rolle bei der Langzeitstabilisierung konservierter Objekte (Christensen u.a. 2006: 1175, Jensen u.a. 2012: 83).

Der Zusammenhang zwischen Wasseraufnahme und Luftfeuchtigkeit bei konstanter Temperatur wird als Sorptionsisotherme bezeichnet. Substanzen, die in der Lage sind, aus der Luft Wasser aufzunehmen, nennt man hygroskopisch. Mit Hilfe der sogenannten Sorptionsisotherme bzw. des Verflüssigungspunktes können Vorschriften für die präventive Konservierung gegeben werden.

4 g des jeweiligen Konservierungsmittels (Tabelle 10) wurden in einem Uhrglas abgewogen (Waage Sartorius BP 310 S, 3 Dezimalstellen). Anschließend wurden die Konservierungsmittel jeweils sieben Tage in einem geschlossenen Behälter (Lock/Lock Frischhaltedosen), mit einer Luftfeuchtigkeit von 0%, 5%, 43%, 76%, 59%, 85%, 100% aufbewahrt. Die entsprechende Luftfeuchtigkeit wurden mit Silicagel orange (0%) und Wasser (100%) bzw. mit einer gesättigten Lösung aus den folgenden Salzen KCO_3 (43%), NaBr (59%), NaCl (76%), KCl (85%) eingestellt. Zur Kontrolle der Luftfeuchtigkeit wurde ein Datalogger Testo T2 in den Behälter eingebracht. Nach sieben Tagen in der entsprechenden Atmosphäre wurde die Gewichtszunahme durch Wiegen der Uhrgläser bestimmt. Die Wägung wurde dreimal durchgeführt und Mittelwert sowie die Standardabweichung berechnet.

Tabelle 10: Lösungen der getesteten Konservierungsmittel.

Nummer	Substanz
#1	PEG 2000
#2	PEG 4000
#3	PEG 400
#4	D-Mannitol
#5	Trehalose
#6	Saccharose
#7	Lactitol MC
#8	Luviskol K30
#9	Klucel EF

6.9 Ergebnisse

Die wichtigsten Ergebnisse sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Um keine Abbaureaktionen des selbst leicht sauren Holzes während der langen Tränkungsdauer hervorzurufen, sollten die Konservierungslösungen in einem neutralen pH-Bereich vorliegen. Der pH-Wert der wässrigen Lösungen lag in der Regel im neutralen Bereich, wobei jedoch Luviskol K30 einen sauren pH-Wert (3,5) aufwies. Trehalose lag mit 4 bis 5 ebenfalls im schwach sauren Bereich (Tabelle 11, Kapitel 11.3.2, Seite 144).

Die Oberflächenspannung der wässrigen Lösungen lagen insgesamt im Bereich von Wasser bei 72,75 mN/m, wobei eine 10%ige Lösung aus D-Mannitol den höchsten Wert mit 76,21 mN/m und Luviskol K30 (20%) den niedrigsten Wert von 54,46 mN/m aufwies. Damit zeigen die wässrigen Lösungen eine ähnliche Benetzungsfähigkeit wie Wasser (vgl. Tabelle 11, Kapitel 11.3.3, Seite 145).

Das Quellungspotential der Konservierungsmittel wurde an Spateln untersucht, die vor- bzw. nach der Konservierung und Trocknung in tangentialer Richtung vermessen wurden. Die Auswertung bestätigte für PEG 400 die höchsten Werte, gefolgt von Lactitol MC, PEG 2000, PEG 4000, Saccharose, D-Mannitol, Trehalose, Klucel EF und schließlich Luviskol K30. Daraus kann abgeleitet werden, dass die niedermolekularen Konservierungsmittel wie PEG 400 oder Lactitol MC eine hohe Affinität zum Holz haben und sich in die Zellwand einlagern. Die hochmolekularen Konservierungsmittel wie Luviskol K30 oder Kucel EF, aber auch Trehalose dringen wohl nicht in die Zellwand ein bzw. werden dort nicht absorbiert. Diese Konservierungsmittel haben nicht das Potential, das gebundene Wasser in der Zellwand zu ersetzen und führen daher nicht zur Quellung des Holzes. Die Trocknungsmethode (Gefriertrocknung oder Lufttrocknung) ergab keine eindeutigen Ergebnisse. Tendenziell lagen die luftgetrockneten Proben stärker gequollen vor und durch die Gefriertrocknung wurde eine geringere Dimensionsstabilisierung in tangentialer Richtung erreicht. Bei D-Mannitol, Luviskol K30, Klucel EF und Trehalose war der Trend entgegengesetzt. Durch die Bildung von primären Eiskristallen in der Zellwand bleibt diese gequollen, was auch Jensen/Pedersen (2016: 123) in ihren Versuchen gezeigt haben. Jedoch wurde dort eine Schrumpfung der Proben verzeichnet.

Insgesamt wurde Lactitol MC am meisten in der Holzstruktur absorbiert, gefolgt von Saccharose, PEG 400, Trehalose, PEG 4000, PEG 2000, Luviskol K30, D-Mannitol; Klucel EF wurde schließlich am wenigsten absorbiert. Bis auf PEG 400 war die Aufnahme von der Konservierungsmittel in der Holzstruktur nach der Gefriertrocknung höher als nach der Lufttrocknung.

D-Mannitol, Klucel EF und alle PEGe sowie deren Mischungen zeigten eine gute Formstabilität und eine poröse Mikrostruktur. Die Probe mit einem Zusatz von 20% PEG 400 zu 20% PEG 4000 war leicht klebrig. Die gefriergetrockneten Lösungen der Konservierungsmittel Luviskol K30, Saccharose und Lactitol MC zeigte eine erhebliche Schrumpfung und Kollaps. Bei Trehalose wurde nur eine leichte Schrumpfung und bei Luviskol K30 ein harter und klebriger Zustand beobachtet. Die Formstabilität der Saccharoselösung ist abhängig vom Wassergehalt, da die Glasübergangstemperaturen und Kristallisationstemperaturen von amorpher Saccharose mit zunehmendem Wassergehalt sinken (Oetchen/Haseley 2004: 22).

Die Strukturen der gefriergetrockneten Substanzen wurden vor und nach dem Test im Rasterelektronenmikroskop (REM, vgl. Kapitel 8.8; Kapitel 11.3.6, Seite 151) im Niedrigvakuum untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Strukturen von PEG 2000, PEG 4000 mit einem Zusatz von 10% PEG 400 und 20% PEG 400 bereits nach 24 h bei 40 °C und 70% RH kollabiert waren. Nach drei Monaten waren alle Konservierungsmittel flüssig, bis auf D-Mannitol. Die gewählten Bedingungen für einen Hitzetest waren ggf. zu extrem gewählt, da kein Konservierungsmittel bis auf D-Mannitol diesen Bedingungen standhielt. Eine Lagerung unter diesen Bedingungen ist daher nicht empfehlenswert. Ein Stresstest unter den oben genannten Bedingungen sowie die Auswirkungen auf eine konservierte Holzstruktur konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt werden.

Im Langzeittest (Raumtemperatur und 45% rH) blieben alle Strukturen über neun Monate stabil. Im Rahmen der präventiven Konservierung sollten diese Lagerungsbedingungen für die mit den Konservierungsmitteln imprägnierten Objekte eingehalten werden, um Veränderungen am Objekt zu verhindern.

Die Wasseraufnahmefähigkeit (Sorptionisotherme) der Konservierungsmittel ist in Abbildung 25 (Kapitel 11.3.4, Seite 146) dargestellt. Als sehr hygroskopische Konservierungsmittel nahmen Luviskol K30 und PEG 400 bereits bei 44% RH Feuchtigkeit auf. Luviskol K30 lag bereits bei einer RH von 73% vollständig gelöst vor.

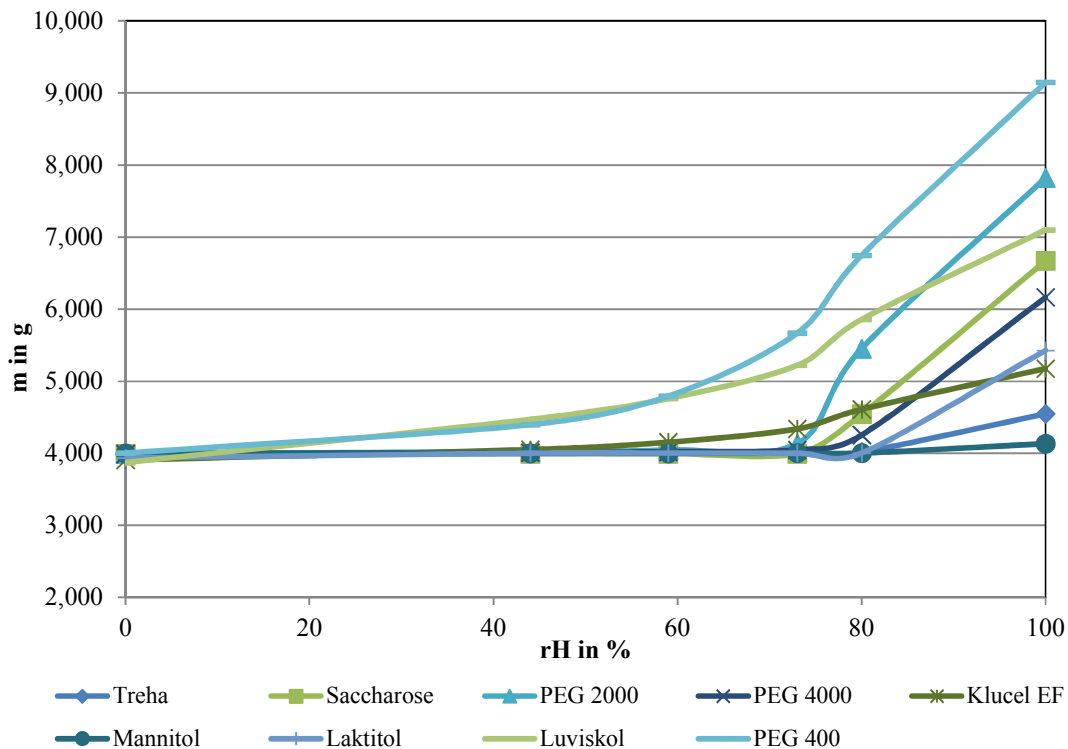


Abbildung 25: Gewichtszusahme der Konservierungsmittel bei 0, 44, 59, 73, 80 und 100% RH bei Raumtemperatur.

Die Sorptionsisotherme zeigten eine gute Übereinstimmung mit den Daten von Jensen u.a. (2012: 88-92) bzw. Clariant (o.J.). Die Wasseraufnahme von PEG ist abhängig von seiner molaren Masse, PEG 2000 nimmt beispielsweise ab ca. 73% Wasser auf. Der Verflüssigungspunkt der PEGe ist unterschiedlich und liegt nach Jensen u.a. (2012: 91) bei > 85% rH ($M > 2000$ g/Mol; 75% rH bei PEG 1500). Hier konnte für PEG 2000 eine Verflüssigung bei 80% rH beobachtet werden, was womöglich mit der von Jensen u.a. (2012: 89) divergierenden Messmethode zusammenhängt. Saccharose nimmt ab ca. 70% RH Wasser auf und löst sich zwischen 90 und 100% rH (Jensen u.a. 2012: 89 84% rH). Lactitol beginnt bei 80% rH mit der Wasseraufnahme, bevor es sich löst. Klucel EF nimmt bei 44% rH Feuchtigkeit auf und erste Lösungserscheinungen sind bei 80% rH zu beobachten. D-Mannitol ist nicht hygroskopisch und beginnt erst bei einer rH von über 80% rH Feuchtigkeit aufzunehmen, ebenso wie Trehalose.

Tabelle 11: Zusammenfassung der primären Eigenschaften der wässrigen Lösungen in angegebenen Konzentrationen (Mittelwert). +++ keine Schrumpfung, ++ leichte Schrumpfung + Schrumpfung. (*Theoretischer Messwert nach Riedel 2004: 320).

	Aqua dest.	PEG 2000	PEG 4000	PEG 400	Saccharose	D-Mannitol	Lactitol MC	Trehalose	Klucel EF	Luviskol K30
c in %	100	20	20	20	20	10	20	20	10	20
pH-Wert	7*	6,33	5,99	5,4	6,16	5,41	5,96	4,44	6,19	3,58
Oberflächenspannung [mN/m]	72,75	74,5	74,08	74,46	74,69	76,21	73,34	76,43	n.b.	54,46
Quellung (tangential, in %)										
nach Lufttrocknung	0 ± 0	5 ± 1	5 ± 0	9 ± 1	5 ± 1	3 ± 0	6 ± 1	1	1 ± 1	-1 ± 1
nach Gefriertrocknung	0 ± 4	4 ± 1	2 ± 0	7 ± 1	3 ± 1	4 ± 0	3 ± 1	3	2 ± 1	1 ± 1
Sorption (gew.%)										
nach Lufttrocknung	-1 ± 1	12 ± 0	16 ± 1	24 ± 2	24 ± 3	13 ± 1	25 ± 1	23 ± 3	6 ± 1	13 ± 3
nach Gefriertrocknung	2 ± 1	20 ± 4	23 ± 3	23 ± 1	28 ± 1	14 ± 1	27 ± 6	25 ± 2	10 ± 2	17 ± 4
Formstabilität		+++	+++		+	+++	+	++	+++	+

7 Vergleichende Untersuchungen der Konservierungmitteleigenschaften für den Gefriertrocknungsprozess

7.1 Die Rolle der kritischen Temperatur

Neben den allgemeinen Kriterien wie Alterungsstabilität, Oberflächenspannung oder dem pH-Wert, die bei der Auswahl eines Konservierungsmittels zu beachten sind, gibt der physikochemische Zustand des Konservierungsmittels während der Gefriertrocknung wichtige Hinweise für die Prozessführung. Bereits Altmann (1894: 28) erkannte die kritische Trocknungstemperatur, denn er beobachtete Zellkollaps von histologischen Proben bei Temperaturen von -10 bzw. 15 °C und interpretierte das mit dem Trocknen über der eutektischen Temperatur von beispielsweise einer wässrigen NaCl Lösung.

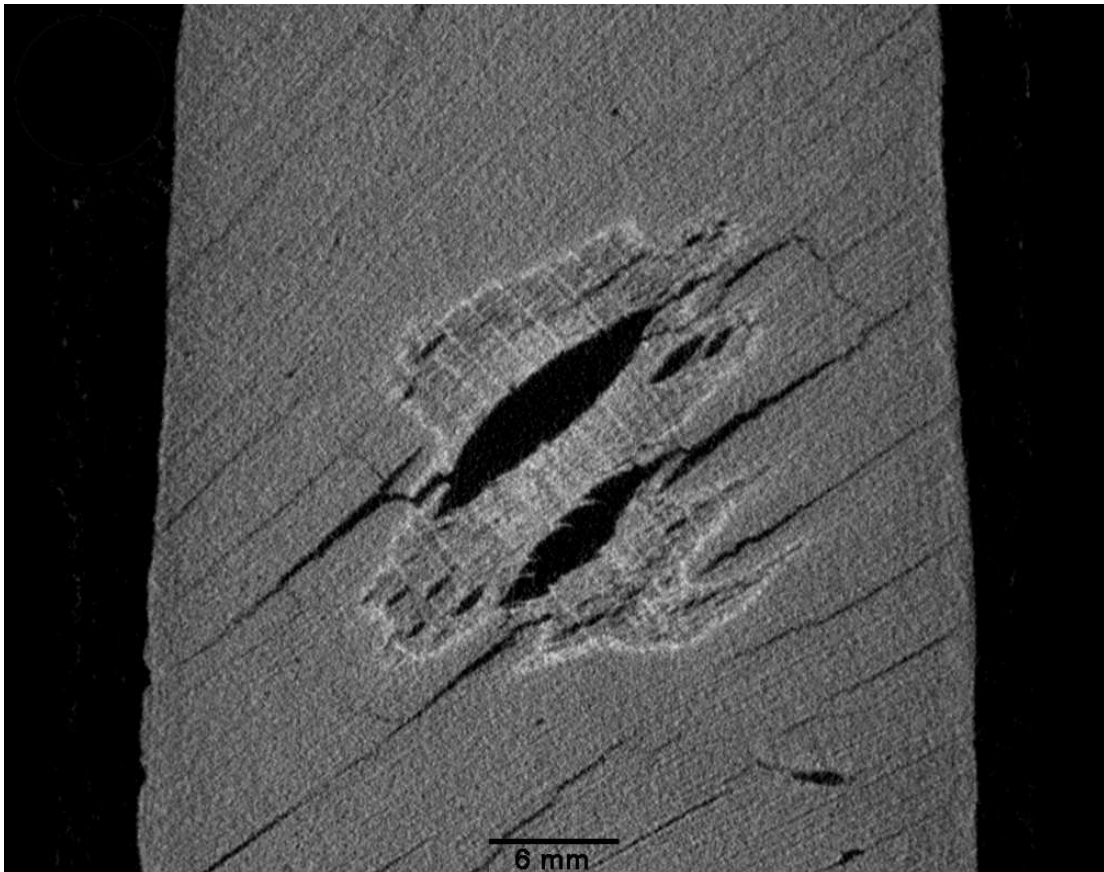


Abbildung 26: Schnittbild Computertomographie. Rad konserviert mit 40% PEG 2000 (Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner).

Durch eine unzureichende Gefriertrocknung können archäologische Funde beschädigt werden. Dies erfolgte bei der Konservierung eines neolithischen Rades. Das Schnittbild einer computertomographischen Messung zeigt die Struktur des konservierten Holzes (Abbildung 26).

Das stark abgebaute Holz wurde sehr homogen mit PEG 2000, 40% (w/w) imprägniert, so dass die Details der Holzstruktur nicht sichtbar sind. Im Holzkern zeigt sich Kollaps und eine weiße Linie um diesen Bereich. Das könnte so interpretiert werden, dass die Konservierungslösung nicht ins Innere des Objektes vorgedrungen ist und die Holzstruktur aufgrund des fehlenden Konservierungsmittels beschädigt wurde. Dabei wäre die Struktur jedoch nicht kollabiert (vgl. Kapitel 3.1, Seite 23) und aufgrund der Objektgröße und des hohen Abbaugrades wäre eine Tränkungsdauer von acht Monaten ausreichend.

Daher ist der Zellkollaps durch die Überschreitung der kritischen Temperatur bei der Gefriertrocknung entstanden: Das Objekt wurde vier Wochen bei -37 °C und 15 Pa getrocknet, wobei nach 21 Tagen die Kammerkühlung ausgeschaltet wurde. Nach dem Abschalten der Kühlung der Vakuummkammer war der Kern des Objektes noch nicht getrocknet, so dass die noch gefrorene, wässrige Lösung aus 40% PEG 2000 auftaute. Die Lösung trocknete an der Luft, so dass der innere Bereich des Holzes durch die Auswirkung der Oberflächenspannung von Wasser kollabiert ist. Während der Lufttrocknung wurde die Lösung durch Kapillarkräfte in die äußeren Bereiche des Objektes transportiert. Die höhere Konzentration des Konservierungsmittels ist nun als feine weiße Linie im CT Schnittbild sichtbar (Abbildung 26). Infolge der kollabierten und rissigen Struktur im Inneren des Objektes ist es nun sehr fragil.

Um Zeit und Kosten zu sparen, sollte die Temperatur so hoch wie möglich gewählt werden. Denn je höher die Temperatur ist, desto schneller ist die Trocknung beendet. Eine Erhöhung der Produkttemperatur von 1 °C resultiert in einer Verkürzung der Trocknungszeit um 13% (Pikal/Shah 1990: 166). Da man bei der Nassholzkonservierung, abhängig von Größe und Form der Objekte, von Trocknungszeiten von einigen Wochen (Guyon/Munier-Salinas im Druck) bis zu mehreren Monaten ausgeht (Jensen u.a. 2011: 16), wäre eine Beschleunigung der Trocknung eine erhebliche Optimierung des Konservierungsprozesses.

Die Beschleunigung des Verfahrens setzt voraus, dass die kritische Temperatur, bei der das Konservierungsmittelgemisch gerade noch fest vorliegt, bekannt ist (Kapitel 4.4.2, Seite 40). Für das Prozessdesign der nach der Imprägnierung durchgeführten Gefriertrocknung spielen die physikochemischen Eigenschaften eine entscheidende Rolle. Bei kristallinen Lösungen sollte die Trocknung unterhalb der eutektischen Temperatur stattfinden. Bei der Gefriertrocknung eines teilkristallinen bzw. amorphen Produkts ist es maßgeblich, dass die Trocknung unterhalb der Glasübergangstemperatur der maximal gefrierkonzentrierten Lösung T_g' bzw. der Kollapstemperatur T_c stattfindet (Meier 2003: 32-33, Amin u.a. 2004: 2246, Oetchen/Haseley 2004: 2, 29). Im folgenden Kapitel sollen die physikochemischen Eigenschaften der Lösungen mit Hilfe der Gefriertrocknungsmikroskopie, thermischer Analysen, Differentieller Kalorimetrie (DSC) und der Pulverdiffraktometrie bestimmt werden.

7.2 Gefriertrocknungsmikroskopie

Gefriertrocknungsmikroskope (engl. freeze-drying microscopy, FDM) werden in der pharmazeutischen Technologie, der Lebensmittelindustrie, aber beispielsweise auch in der

Mikrobiologie und verwandten Forschungszweigen eingesetzt. Sie dienen dazu strukturelle Veränderungen einer Probe, die während des Einfrierens bzw. des Gefriertrocknungsprozesses auftreten, zu untersuchen (Jennings 1999: 133, Meister 2009: 35). Durch die Vergrößerung können kleinste Veränderungen in der Probe detektiert werden. Im Gefriertrocknungsmikroskop können die komplexen realen Bedingungen, die in einer Gefriertrocknungsanlage herrschen, vereinfacht werden (MacKenzie 1975: 278).

Zunächst werden die Maßlösungen, (Tabelle 15, Seite 75) im anschließenden Versuch archäologische Holzproben während der Gefriertrocknung untersucht. Dabei wird die kritische Temperatur bei der Gefriertrocknung im Holz bestimmt.

7.2.1 Methodik

Das hier verwendete Gefriertrocknungsmikroskop besteht aus einem Durchlichtmikroskop mit Polarisator, Analysator und Lambdaplatte. Zusätzlich ist eine Gefriertrocknungskammer montiert (FDSC 196, Linkam Scientific instruments, UK), die mit flüssigem Stickstoff gekühlt und mittels Vakuumpumpe evakuiert werden kann (Ilmvac GmbH, Germany). Der Druck wird durch ein Pirani-Meßsystem kontrolliert. Eine Digitalkamera (Pixelink) ist durch einen firewire Anschluss mit dem Computer verbunden. Damit werden Bilder aufgenommen, die mit der Software Linksys 32 (Linkam Scientific instruments, UK) analysiert werden.

In der Literatur variieren die Vorschriften zum Volumen der Messlösung von 1 bis 10 μL . Es wird von einer Verschiebung der Messergebnisse zu höheren Werten sowie einer Zunahme der Streuung der Ergebnisse berichtet, je größer das Volumen ist. Grund dafür ist, dass der Kollaps bei einer hohen Schichtdicke visuell nicht gut bestimmt werden kann. Infolge des gleichen Gewichts der Deckgläschen sind die Schichtdicken abhängig von der Viskosität der Lösung (Meister 2009: 74-76). Um eine gleichmäßige und vergleichbare Schichtdicke bei den Experimenten zu gewährleisten, wurde ein Abstandshalter (Firma LAT) verwendet. Dieser ringförmige Abstandshalter mit einer Aussparung in der Mitte und an einer Seite wurde zwischen den Deckgläschen platziert und gewährleistet einen Abstand von 25 μm . Auf das Deckgläschen wurde der Abstandshalter aufgelegt und ein kleiner Tropfen der zu analysierenden Lösung mittig aufgetragen. Anschließend wurde die Lösung mit einem Deckgläschen abgedeckt, wobei die Lösung nicht mit dem Abstandshalter in Verbindung kam. Diese Präparation der Probe sichert die gleiche Dicke der Lösungen und damit gleiche Untersuchungsbedingungen (Abbildung 27).



Abbildung 27: Versuchsaufbau mit Objektträger und Abstandshalter.

Anhand wässriger Lösungen mit einem definierten Schmelzpunkt wurde die absolute Messgenauigkeit des Versuchsaufbaus validiert. Dazu dienten wässrige Lösungen dreier Salze KCl, NaCl und MgCl₂, die in einer Konzentration von 10% angesetzt wurden (Meister 2009: 54). Die Lösungen wurden zwischen zwei Deckgläschen mit Abstandshalter (s.o.) bei 10 °C/min eingefroren, bei -40 °C für fünf Minuten belassen und mit 1 °C/min aufgeheizt. Die Schmelztemperatur wurde während des Aufheizens bestimmt. Sie zeigen eine Meßgenauigkeit von unter 1 °C (Tabelle 12).

Tabelle 12: Validierung der Messgenauigkeit durch Bestimmung der Schmelztemperaturen wässriger Salzlösungen, T [°C].

	c in %	D'Ans/Lax 1998: 116-1123	#1	#2	#3	Mittelwert	stabw
NaCl	10	-21,1	-21,6	-21,2	-21,2	-21,3	0,2
KCl	10	-10,7	-10,8	-11,1	-10,7	-10,9	0,2
MgCl ₂	10	-33,6	-34	-33,3	-32,4	-33,2	0,8

7.2.2 Versuchsprotokoll

Nach der Präparation der Lösung auf dem Objektträger wurde diese bis 5 °C gekühlt. Dabei wurde die Kammer fünf Minuten mit Stickstoff gespült, um die Kondensatbildung auf dem Deckgläschen zu verhindern. Danach wurde das Ventil geschlossen, die Probe eingefroren und getrocknet (Tabelle 13). Abweichend von dem Protokoll wurden die Lösung #3 (20% PEG 4000 + 20% PEG 400) auf -50 °C abgekühlt, da sie bei -40 °C noch nicht eingefroren war. Da die Lösung # 6 (10% D-Mannitol) sehr schnell trocknete, startete die Trocknung erst bei -5 °C.

Tabelle 13: Messprotokoll für die Gefriertrocknung der Lösungen im Gefriertrocknungsmikroskop bei 15 Pa.

Temperaturbereich [°C]	Aufheiz- bzw. Abkühlrate [°C/min]	Dauer [min]
20-5	-10	5
5- -40	-10	8
-40 - 0	1	

Das für die Messungen angelegte Versuchsprotokoll wurde von Meister (2009: 55-56) übernommen, wo die Variablen wie Einfriergeschwindigkeit, Einfrierdauer, Schichtdicke der Lösung und Druck untersucht und diskutiert wurden. Mit der Absicht, die Experimentierzeit zu verkürzen, werden Heizraten von bis zu 30 bzw. 25 °C/min untersucht (Jennings 1999: 132-134, Meister 2009: 79). Ausführliche Versuchsreihen von Meister (2009: 79-84) an wässrigen Lösungen verschiedener Konzentrationen aus Saccharose (5%, 10%, 20%, 30% (w/w)) zeigten jedoch, dass Heizraten von über 1 °C/min eine Verringerung der Kollapstemperaturen sowie eine Erhöhung der Standardabweichung zur Folge hatten. Der Vergleich der Heizraten von 1 °C/min und 0,1 °C/min zeigte eine hohe Genauigkeit der Messungen (Tabelle 14). Aus der Betrachtung der Standardabweichung ergaben sich bei der Heizrate von 1 °C/min auch hier keine Nachteile in Bezug auf Genauigkeit und Reproduzierbarkeit. Um die Experimentierzeit zu verkürzen, wurde daher eine Heizrate von 1 °C/min für die folgenden Experimente gewählt.

Tabelle 14: Messung der Kollapstemperatur mit 1 °C/min und 0,1 °C/min.

20% Saccharose	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Mittelwert	Stabw
1 °C/min					
Tc onset	-33,1	-34,1	-33,5	33,6	0,5
Tc full	-30,0	-31	-31,5	30,8	0,8
0,1 °C/min					
Tc onset	-34	-33,5	-33,9	-33,8	0,3
Tc full	-33,9	-32,9	-33,4	-33,4	0,5

Neben den reinen Lösungen wurden auch verunreinigte Badlösungen untersucht. Aufgrund der langen Standzeiten der Bäder und der Zugabe von Objekten aus dem Boden ist mit Verunreinigungen und Abbaureaktionen der Lösungen zu rechnen. Um diese Größe einzuschätzen, wurden neben den reinen Lösungen (Tabelle 15) fünf Stichproben aus den Bädern der praktischen Denkmalpflege aus dem Landesamt für Denkmalpflege in Esslingen gemessen. Die eutektischen Temperaturen von fünf Badlösungen (40% PEG 2000) wurden mit FDM bestimmt. Als Referenz diente eine frisch angesetzte wässrige 40%ige Lösung PEG 2000.

Tabelle 15: Ausgewählte Konservierungslösungen zur Bestimmung der kritischen Temperatur.

Probe	Konservierung	c [%]
#1	PEG 2000	20
#2	PEG 4000	20
#3	PEG 4000 + PEG 400	20, 5
#4	PEG 4000 + PEG 400	20, 10
#5	PEG 4000 + PEG 400	20, 20
#6	D-Mannitol	10
#7	Trehalose	20
#8	Saccharose	20
#9	Lactitol MC	20
#10	Klucel EF	10
#11	Luviskol	20

Neben den Lösungen wurden zudem Holzproben analysiert. Um die gleiche Schnittdicke zu erzielen, wurden Dünnschnitte mit einer Stärke von ca. 10 μm (Mikrotom, Firma WSL) hergestellt. Da bei stark abgebauten Holzproben eine vorhergehende Präparation notwendig ist (z.B. Bleicher 2008: 9-11; 2009: 50-52), wurden Objekt #2 (Kapitel 8, Seite 94) für die Untersuchung im Gefriertrocknungsmikroskop ausgewählt und Dünnschnitte angefertigt. Die Dünnschnitte wurden ca. 14 Tage in der jeweiligen Lösung getränkt. Zur Messung der Proben im Gefriertrocknungsmikroskop wurden die getränkten Proben auf einem Objektträger platziert und mit einem Deckgläschen abgedeckt. Analog zum oben genannten Versuchsprotokoll (Kapitel 7.2.2, Seite 73) wurde die Probe auf -40 bzw. -50 °C gekühlt und anschließend mit 10 °C/min über der kritischen Temperatur erwärmt. Die Temperatur wurde konstant gehalten, bis die Sublimationsfront den Querschnitt erreicht hatte. Dann wurde die Temperatur mit 1 °C/min erwärmt (Tabelle 16).

Tabelle 16: Messprotokoll für die Gefriertrocknung der Holzsnitte im Gefriertrocknungsmikroskop bei 15 Pa.

Temperaturbereich [°C]	Aufheiz- bzw. Abkühlrate [°C/min]	Dauer [min]
20-5	-10	5
5- -40	-10	8
-40 – (Tk-10)	10	Bis zum Erreichen des Querschnitts
(Tk-10) - 0	1	

7.2.3 Ergebnisse

Nach dem Anlegen des Unterdrucks und der Erhöhung der Temperatur wurde eine Sublimationsfront sichtbar, die vom Rand der eingefrorenen Konservierungslösung zum Zentrum des Tropfens verlief. Infolge der kontinuierlichen Erwärmung mit 1 °C/min erreichte die jeweilige Lösung eine kritische Temperatur, bei der die Struktur im Bereich der Sublimationsfront kollabierte bzw. anfang zu schmelzen.

Wird ein amorphes Gemisch (Abbildung 28) erwärmt, das aus zwei Komponenten besteht, entstehen bei einer bestimmten Temperatur durch das Entfernen der Eiskristalle Spannungen. Infolge eines Spannungsausgleiches kollabiert die Matrix. Mackenzie (1975: 279) definiert den Kollaps mit folgenden Merkmalen:

- Abtrennung von gelösten Anteilen
- Verlust der gefrorenen Struktur
- Mehr oder weniger starkes Fließen des übrig gebliebenen Materials
- Bildung einer neuen Struktur

Insgesamt sind die Strukturen abhängig von der jeweiligen Substanz und abhängig von der jeweiligen Temperatur. Der Beginn des Kollapses ist durch erste Veränderungen wie Löcher, Risse oder der Beginn des Fließens im gefriergetrockneten Produkt bzw. an der Sublimationsfront erkennbar. Die amorphen Strukturen kollabieren innerhalb eines Temperaturbereiches an der Sublimationsfront, wobei die Reststruktur ihre vorherige Struktur erhält (Mackenzie 1975: 284).

Hingegen wirkt sich eine eutektische Schmelze (Abbildung 29) bei kristallinen Lösungen auf die Gesamtstruktur der Probe aus. Bei der Schmelze werden unmittelbar und bei gleicher Temperatur größere Mengen an Flüssigkeit freigesetzt. Getrocknete Bereiche lösen sich in der Lösung wieder auf. Im Gegensatz zum eutektischen Schmelzen ist der Kollaps von amorphen Systemen durch schnelles Absenken der Temperatur wieder reversibel (Mackenzie 1975: 283-284). Da PEG eine Mischung aus unterschiedlichen Molekulargewichten ist, ergaben die Messungen einen breiten Schmelzbereich. Eine Absenkung des Schmelztemperaturbereiches war bei einem Zusatz von NMW PEG zu sehen. Daher wurde die eutektische Temperatur nur langsam erreicht. Hier wurde ebenfalls ein Intervall notiert (Tabelle 17, Seite 78).

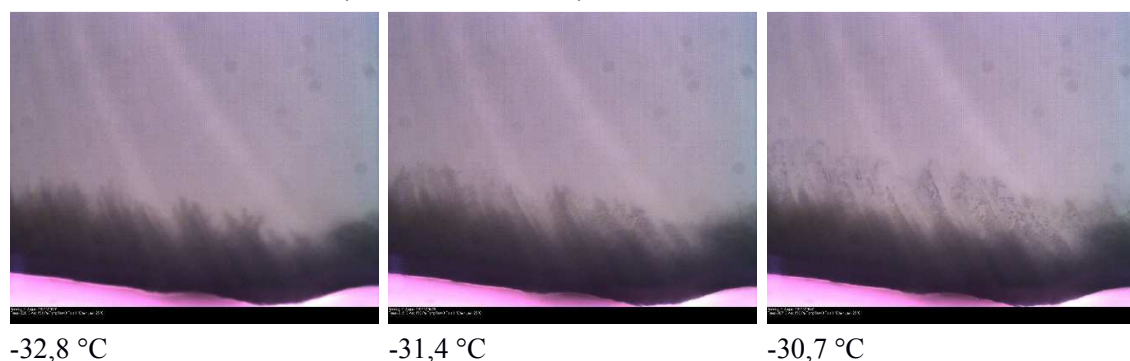


Abbildung 28: Bestimmung der Kollapstemperatur einer 20%igen Lösung aus Saccharose. Im oberen Bereich ist die Lösung gefroren. Der dunkle Bereich kennzeichnet die gefriergetrocknete Matrix. Bei -31,4 °C beginnt die Lösung zu schmelzen (T_c onset). Bei -30,7 °C ist die Lösung an der Sublimationsfront flüssig (T_c full).

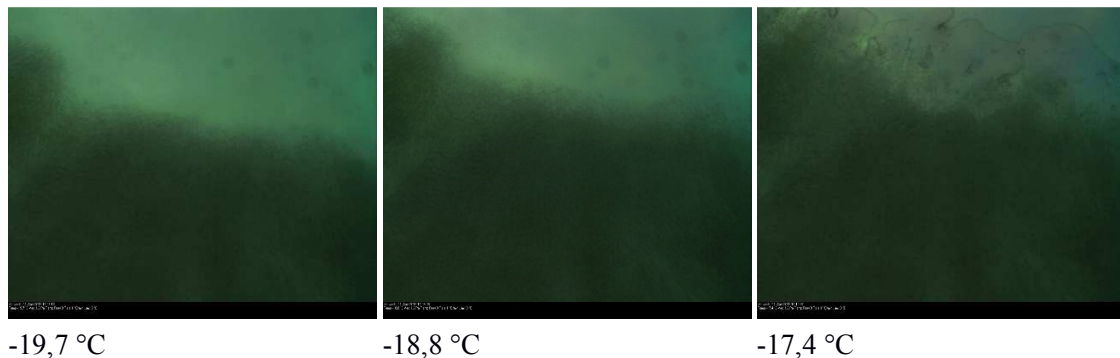


Abbildung 29: Bestimmung der eutektischen Temperatur einer 20%igen Lösung aus PEG 2000. Im dunklen Bereich unten ist das PEG gefriergetrocknet. Im oberen, hellen Bereich ist die Lösung gefroren. Bei -18,8 °C beginnt die Lösung zu schmelzen. Bei -17,4 °C ist die Lösung an der Sublimationsfront flüssig.

Die Definition der kritischen Temperatur erfolgte mithilfe der während des Prozesses aufgenommenen Bilder, wobei der kritische Bereich in zwei Phasen aufgeteilt wurde. Erste sichtbare Änderungen in der Struktur wurden als “ T_c onset” oder “ T_{eu} onset” bestimmt. Die Temperatur, bei der die vormals gefrorene Struktur nach dem Passieren der Sublimationsfront vollständig zerstört war, wurde als “ T_c full” or “ T_{eu} full” definiert. Die Messungen wurden dreifach ausgeführt und der Mittelwert berechnet. Die Standardabweichung um den Mittelwert wurde als Hinweis für die Reproduzierbarkeit der Messungen den Ergebnissen hinzugefügt (Meister 2009: 63-64).

Nach den Vorversuchen wurde deutlich, dass die kritische Temperatur bei höher konzentrierten Lösungen schwierig zu bestimmen war. Aufgrund des höheren Konservierungsmittelanteils begann die Lösung bereits am Rand zu schmelzen bzw. zu kollabieren. Während bei geringen Konzentrationen Strukturveränderungen wie Löcher in der gefriergetrockneten Struktur durch den magentafarbenen Hintergrund gut sichtbar sind (vgl. dazu auch Meister 2009: 64), wurde die Sichtbarkeit der Strukturen bei höheren Konzentrationen eingeschränkt, und die kritische Temperatur konnte nur schwer bestimmt werden (vgl. dazu auch Mackenzie 1975: 278). Die Folge waren höhere Streuungen der Werte und eine hohe Standardabweichung (Tabelle 17, Seite 78). Das Problem könnte durch einen dünneren Abstandhalter und damit einer geringeren Schichtdicke der Lösung gelöst werden. Bei hohen Konzentrationen von Saccharose, wie sie auch von Restauratoren (POTTHAST 1996: 16) angewendet wurden, kam es aufgrund der hohen Viskosität zu erheblicher Verzögerung beim Einfrieren. Die Lösung aus 45% Saccharose kollabierte in der Region der zweiten Glasübergangstemperatur. Damit korrespondiert die T_g' (DSC) mit der T_c (FDM) (Sacha/Nail 2009: 3404).

In Tabelle 17, Seite 78 sind die Daten aus den Messungen der kritischen Temperaturen bei der Gefriertrocknungsmikroskopie zu sehen. Die Saccharoselösung sowie die Zuckeralkohole zeigen eine niedrige T_c , um die -30 °C. Dazwischen liegen die T_c von Luviskol K30 von -20 °C und die eutektischen Temperaturen der HMW PEGe mit weniger als

-20 °C. Die höchste eutektische Temperatur zeigt D-Mannitol, die -1,4°C erreicht. Die Bestimmung der kritischen Temperatur von Klucel EF war aufgrund der unregelmäßigen Struktur nicht möglich. Jones u.a. (2009: 2178) haben Untersuchungen zur Messung der kritischen Temperatur von Sorbitol, Mannitol und Trehalose sowie Mischungen von HMW und LMW PEG (600/2000) durchgeführt. Die Ergebnisse der Messungen stimmen mit den hier getesteten Lösungen überein (D-Mannitol (4% w/v) -1,4 °C; Trehalose (4% w/v) -28,4 °C; PEG 2000 (4% w/v) -17,2 °C).

Der Vergleich der Referenzlösung mit den Badlösungen aus der Bodendenkmalpflege zeigte eine Abweichung von maximal 2 °C (Tabelle 26, Seite 93). Vergleicht man die reinen Lösungen und die Dünnschnitte, zeigt sich, dass die kritische Temperatur bei der Gefriertrocknung der Dünnschnitte bis zu 4 °C niedriger ist. Dieses Ergebnis ist mit den Untersuchungen von Jones u.a. (2009: 2182) konsistent. Die kritischen Temperaturen mit einem Zusatz von LMW PEG konnten, aufgrund der flüssigen Anteile der Mischung und deren Mobilität, mit dem visuellen Verfahren nicht eindeutig bestimmt werden. Der Holzquerschnitt, der mit 45% Saccharose konserviert wurde, zeigte mit dem gewählten Protokoll nur sehr wenig Sublimation. Die Bestimmung von T_c war nicht möglich.

Tabelle 17: Kritische Temperaturen der Lösungen.

Substanz	c [%]		Lösungen			Dünnschnitte	
			Mittelwert	Stabw	dT	Mittelwert	Stabw
PEG 2000	20	Te onset	-18,5	0,4	1,1	-18,9	0,4
		Te full	-17,4	0,2		-17,7	0,1
PEG 4000	20	Te onset	-16,2	1,0	0,9	-15,7	0,5
		Te full	-15,3	1,1		-14,9	0,4
PEG 4000, PEG 400	20, 5	Te onset	-19,5	0,3	1,2	n.b.	n.b.
		Te full	-18,3	0,2		n.b.	n.b.
PEG 4000, PEG 400	20, 10	Te onset	-20,0	1,4	2,2	n.b.	n.b.
		Te full	-17,8	0,9		n.b.	n.b.
PEG 4000, PEG 400	20, 20	Te onset	-29,9	5,6	4,3	n.b.	n.b.
		Te full	-25,6	4,2		n.b.	n.b.
D-Mannitol	10	Te onset	-1,4	0,3	0,3	-2,2	0,3
		Te full	-1,1	0,2		-1,8	0,4
Trehalose	20	Te onset	-29,5	1,0	3,1	-28,6	0,6
		Te full	-26,4	0,7		-26,1	0,4
Saccharose	20	Tc onset	-29,4	0,4	0,2	-33,6	0,5
		Tc full	-29,2	0,3		-30,8	0,8
Lactitol MC	20	Te onset	-32,4	0,8	1,7	-32,0	0,6
		Te full	-30,7	1,0		-30,7	0,4
Klucel EF	10	Te onset	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
		Te full	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Luviskol K30	20	Tc onset	-20,9	0,3	1,0	-23,9	1,0
		Tc full	-19,9	0,5		-21,6	1,0

7.3 Thermische Analyse

7.3.1 Methodik

Die historisch erste und einfachste Methode, die physikochemischen Eigenschaften einer Lösung zu bestimmen, ist die thermische Analyse der Lösung. Dabei werden die Temperatur der Lösung und die Temperatur der Umgebung vergleichend gemessen (vgl. u.a. Jennings 1999: 110; Schnell/Jensen 2007: 50-57).

Zunächst wurden die thermischen Eigenschaften einer wässrigen Kochsalzlösung (NaCl, soll: 0,9%; w/w; ist: 0,897% Waage: Sartorius BP 310 S) bestimmt, um die Messmethode zu validieren. Dazu wurden 100 mL Lösung in einer Thermosflasche (reer 90400 - Edelstahl, 350 ml) platziert. Als Referenz diente eine leere Thermosflasche. Die Thermosflaschen wurden mit einem Deckel verschlossen, die mit einer Bohrung versehen wurde. Hier wurde je ein Pt100 Fühler eingeführt, der mit dem Datenlogger (Testo, 176 T2) verbunden war und die Messsignale in einem Intervall von 60 Sekunden aufgezeichnete. Anschließend wurden die Thermosflaschen in einer Gefriertruhe (Liebherr, LGT 4725) bei -40 °C eingefroren und nach zwei Tagen bei Raumtemperatur aufgetaut. Anschließend wurden die Daten mit der Comfort Software Basic 5 betrachtet und mit Microsoft Excel ausgewertet.

Die Auswertung der Daten erlaubte folgende Rückschlüsse auf die thermischen Eigenschaften der Lösung: Abbildung 30 zeigt im ersten Teil das Einfrieren der Lösung. Der Grad der Unterkühlung ist infolge eines Temperaturanstieges der Lösung deutlich. Bei -1,39 °C beginnt die Kristallisation von Eis. Infolge dieser exothermen Reaktion wird Energie frei, so dass die Temperatur der Lösung bis zur Gleichgewichtstemperatur (equilibrium freezing temperature) bei -0,69 °C ansteigt. Damit beträgt der Grad der Unterkühlung -0,7 °C. Als Resultat des Einfrierprozesses ist bei -33,15 °C und -28,87 °C jeweils ein Peak zu sehen. Diese zeigten die Unterkühlung und die Bildung der eutektischen Mischung im Zwischengitter der Matrix an.

Beim Aufwärmen der eingefrorenen Lösung ist der eutektische Punkt bei ca. -21,3 °C zu sehen. Die Eisschmelze ist auch bei der Auswertung der tabellarischen Daten nicht eindeutig bestimmbar.

Der aus der Literatur entnommene Wert sowie der experimentell bestimmte Messwert der eutektischen Temperatur einer wässrigen Lösung aus NaCl liegt bei -21,3 °C. Damit ist die Messmethode, trotz des relativ großen Volumens der Lösung und der damit verbundenen Trägheit, sehr genau. Diese einfache Methode erzielt Informationen über den Grad der Unterkühlung, die Gleichgewichtstemperatur beim Einfrieren und die Phasenänderung im Zwischengitter. Die eutektische Temperatur kann mit Hilfe der tabellarischen Daten und der Bestimmung der Steigung durch die Bildung der ersten Ableitung $f'(x)$ erfasst werden. Allerdings sind die mit diesem System bestimmbar thermischen Eigenschaften begrenzt. Es können keine Daten über die Bildung von Eis-Wasser-Cluster, Kristallisationsgrad, Kollapstemperatur, metastabilen Phasen sowie der Aktivierungsenergie ermittelt werden (Jennings 1999: 115).

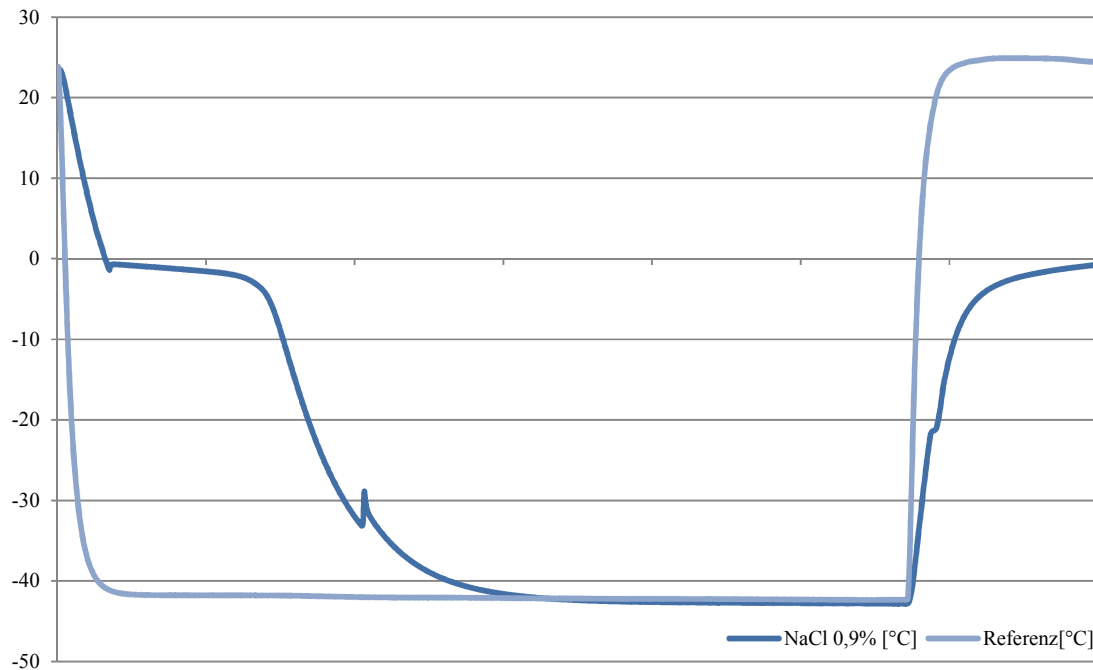


Abbildung 30: Einfrierkurve einer wässrigen Natriumchlorid-Lösung (0,9%).

7.3.2 Versuchsprotokoll

Mit der geprüften Methode wurden die physikochemischen Eigenschaften der beschriebenen Konservierungsmittellösungen (Tabelle 18) durch Einfrierkurven bestimmt.

Tabelle 18: Auswahl der Lösungen.

Konservierungsmittel	Konzentration in %
PEG 2000	20
PEG 4000	20
PEG 4000+ PEG 400	20+5
PEG 4000 + PEG 400	20+10
PEG 4000 + PEG 400	20+20
D-Mannitol	10

7.3.3 Ergebnisse und Interpretation

Die wässrigen Lösungen der Konservierungsmittel D-Mannitol und PEG kristallisieren beim Einfrieren aus (Schnell/Jensen 2007: 50-58, Jensen/Pedersen 2016: 121-125). Infolge der sinkenden Umgebungstemperatur bilden sich knapp unter 0 °C primäre Eiskristalle (Tabelle 19, Seite 81, A Eiskristallisation). Dabei wird Energie frei, was zu einer Abweichung der Temperaturkurve der Lösung im Vergleich zur Referenzlösung führt (B Gleichgewichtstemperatur). Dem Grad der Unterkühlung entspricht die Differenz zwischen der Temperatur der Eiskristallisation und der Gleichgewichtstemperatur. Bei fortschreitender Abkühlung erhöht sich die Konzentration der PEG-

Lösung. Bei der eutektischen Konzentration bildet sich bei der eutektischen Temperatur ein eutektisches Gemisch aus, das sich in dem Zwischengitter der primären Eiskristalle abscheidet. In der Abkühlkurve können diese Punkte C und D ermittelt werden, die als Unterkühlung und Bildung des eutektischen Gemisches definiert werden. Beim Aufwärmen der Lösung zeigt sich in Punkt E der eutektische Punkt, sowie in Punkt F der Bereich der Eisschmelze (Jennings 1999: 112).

Schnell/Jensen (2007: 51-52) definieren die Änderungen der Temperaturkurve mathematisch mit Hilfe der ersten und zweiten Ableitung des Graphen im Zeit-Temperatur-Diagramm. Der Einfrierpunkt (T_{freep}) wird als erste Unterbrechung im Temperatur-Zeit-Diagramm definiert. Das Temperaturmaximum nach der Unterkühlung der Lösung wird als die maximale eutektische Temperatur und der erste Wendepunkt nach $T_{\text{eu max}}$ als $T_{\text{eut min}}$ bezeichnet. Nun liegen die PEGe mit der niedrigsten molaren Masse¹¹ fest vor. Beim Aufheizen der PEG-Lösung zeigt die kontinuierliche Steigung der Zeit-Temperaturkurve eine Unstetigkeitsstelle, bei der sich die Steigung verringert. Dieser Punkt zeigt das Auftauen der Lösung an ($T_{\text{Thaw min}}$). Hier wird Wasser am PEG mit der geringsten molekularen Masse adsorbiert; die Lösung liegt noch fest vor. Die zweite Änderung in der Steigung des Graphen ($T_{\text{Thaw max}}$) zeigt, dass die höher molekularen PEGe Wasser adsorbieren und in Lösung gehen. PEG kann 0,5 mol Wasser per Etherbindung adsorbieren, bevor sich eine eutektische Lösung bildet. Der Mittelwert von ($T_{\text{Thaw min}}$ und $T_{\text{Thaw max}}$ wird als ($T_{\text{Thaw 50\%}}$) definiert. Bei T_{liq} ist die Lösung vollständig flüssig.

Hier wurden die Definitionen von Jennings (1999: 112-115) angewendet, da die mathematischen Definitionen keine eindeutigen Ergebnisse erbrachten. Die Abkühlkurven sind in Kapitel 11.3.8 (Seite 161) aufgeführt, die Daten der Lösungen sind in Tabelle 19 zusammengefasst. Der eutektische Punkt ist nur sehr schwach und kann nur mit Hilfe der Zahlentabelle sowie der Analyse der ersten Ableitung der Temperaturkurve ermittelt werden. Die Eisschmelze ist nicht gut definiert, was auch Jennings (1999: 113) beschreibt. Schnell/Jensen (2007: 51) begründen die Ungenauigkeiten damit, dass PEG immer aus einem Gemisch mit einer mittleren molekularen Masse besteht und somit PEG Moleküle mit einer höheren und niederen Masse vorliegen, die einen höheren bzw. niedrigeren eutektischen Punkt haben. Allerdings ist bei D-Mannitol auch nur ein Schmelzbereich auszumachen.

Tabelle 19: Phasen während der thermischen Analyse.

Phase	10% D-Mannitol	20% PEG 2000	20% PEG 4000	20% PEG 4000 + 5% PEG 400	20% PEG 4000 + 10% PEG 400	20% PEG 4000 + 20% PEG 400
A	-1,49	-2,77	-3,05	-4,45	-6,03	-11,96
B	-1,53	-1,06	-0,92	-2,06	-3,66	-8,74
C	-5,06	-24,23	-20,8	-24,12	-27,98	-30,96
D	-4,09	-22,75	-19,46	-23,73	-27,99	-30,89
E	-1,7 - -1,39	ca.-14--12	-14 - -11	ca. -18 - -13	-16,9 - -9,5	-24 - -14
F	-1,29 - -0,50	ca. -1,40	ca. -1,2	ca. -2	-3,39 - -1	-11 - -5

¹¹ PEGe werden nach ihrer mittleren molekularen Masse gekennzeichnet (Clariant o. J., Schnell & Jensen 2007: 53).

7.4 Dynamische Differenzkalorimetrie

7.4.1 Methodik

Mittels Dynamischen Differenzkalorimeter (DSC) können Informationen von Kenndaten von Polymeren, die Stabilität von Proteinen, Nukleinen, Membranen und künstlichen Polymeren gewonnen werden (Atkins/de Paula 2006: 43-44). Speziell in der pharmazeutischen Technologie werden DSC-Messungen zur Bestimmung der physikochemischen Eigenschaften von Substanzen eingesetzt, um das Prozessdesign der Gefriertrocknung zu optimieren (Beirowski/Giesler 2008: 65-69).

Bei der DSC wird die Energie in Form von Wärme gemessen, die bei einer Zustandsänderung oder chemischen Reaktion bei konstantem Druck freigesetzt wird. Dabei wird die Probe immer „in Differenz“ zu einer Referenzprobe geschaltet. Die Proben werden einem Temperatur-Zeit-Programm unterworfen, wobei die Temperatur elektrisch schrittweise erhöht wird. Dabei folgen die Proben passiv der schrittweise elektrischen Erhöhung dieser Umgebungstemperatur. Der Wärmestrom Q (Energie pro Zeit) fließt zeitlinear vom Ofen zur Probe und der Referenzprobe und beträgt außerhalb des Reaktionsintervalls Null. Wird bei einer Zustandsänderung oder chemischen Reaktion in der Probe die konstante Erwärmung gestört, weicht die Temperatur der Probe deutlich von der Temperatur der Referenzprobe ab. Letztere steigt weiterhin stetig ohne Beeinflussung durch chemische oder physikalische Änderungen an. Der ausgetauschte Wärmestrom Q zwischen Ofen und Probe wird - im Idealfall um den Betrag des freigesetzten Reaktionswärmestroms kleiner bzw. größer. Das entspricht der Änderung der Wärmekapazität C_p ($p = \text{konst}$). Um die Temperatur der Probe wieder auszugleichen, muss eine bestimmte Menge der Energie $q_{p,ex}$ als zusätzliche elektrische Leistung zu- oder abgeführt werden.

In dem sogenannten Thermogramm wird die Wärmekapazität $C_{p,ex}$ gegen die Temperatur aufgetragen. Durch Integration der Wärmestromdifferenzkurve (Peakfläche) über die Zeit erhält man die von der Probe abgegebene oder aufgenommene Wärme (z.B. Reaktions- oder Umwandlungsenthalpie) bei $p=\text{konst}$ (Hemminger/Cammenga 1989: 5-6, 100, Atkins/de Paula 2006: 43-44).

Nach Jennings (1999: 125) werden üblicherweise nur die Aufheizkurven ausgewertet. Nach Höhne u.a. (1996: 111) sind die Aufheizkurve wesentlich geeigneter für die Bestimmung von Phasendiagrammen, da organische Materialien meist eine starke Tendenz haben zu unterkühlen. Vermutlich überlagert auch der Kristallisationspeak von Wasser die eutektische Temperatur. Aus diesen Gründen werden in der vorliegenden Arbeit nur die Aufheizkurven ausgewertet.

7.4.2 Versuchsprotokoll

Nach dem Entfernen der Luftfeuchtigkeit aus dem Dynamischen Differenzkalorimeter DCS 822e (Software STARe) der Firma Mettler Toledo, durch Heizen (300 °C; 25 °C/min, -5 min; 300 °C-Abkühlen auf 21 °C) und Spülen mit flüssigem Stickstoff (Messer Apollo), wurde das Gerät mit einer Iridiumprobe kalibriert. Die Lösungen (Tabelle 20) wurden auf

der Waage Mettler Toledo AT 261 Delta Range angesetzt und 3 μL der Flüssigkeit in die Aluminiumreaktionsgefäße pipettiert. Die Masse der Reaktionsgefäße und die der Probe wurden in das Messprogramm eingeben und die Reaktionsgefäße versiegelt.

Tabelle 20: Ausgewählte Testlösungen zur Bestimmung der physikochemischen Eigenschaften mit DSC.

Lösung Nr.	Substanz	c
#1	PEG 2000	20
#2	PEG 4000	20
#3	PEG 4000, PEG 400	20, 5
#4	PEG 4000, PEG 400	20, 10
#5	PEG 4000, PEG 400	20, 20
#6	D-Mannitol	10
#7	Trehalose	10
#8	Saccharose	45
#9	Lactitol MC	10
#10	Klucel EF	5
#11	Luviskol K30	10

Die Aufheizrate hat eine zentrale Bedeutung, da eine zu hohe Rate das Verschieben der gemessenen Temperaturen zu höheren Werte zur Folge hat (Jennings 1999: 125). Nach Höhne u.a. (1996: 111) sollte eine geringe Probenmenge verwendet werden und die Heizrate 2 K/min nicht überschritten werden, um ein thermodynamisches Gleichgewicht zu garantieren. Damit soll ein „Schmieren“ der DSC Kurve und damit fehlerhafte Messwerte verhindert werden.

Zunächst wurden Vorversuche gemacht, um ein geeignetes Messprotokoll zu entwerfen. Dazu wurde eine 10%ige Lösung aus PEG 2000 angesetzt und mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 20 $^{\circ}\text{C}$ bzw. 5 $^{\circ}\text{C}$ (Abbildung 31) bestimmt. Durch die höhere Aufheizgeschwindigkeit wird der Schmelzbereich breiter und die Temperatur zu höheren Messwerten verschoben. Zudem wurde entschieden, die Proben zu tempern, um eine vollständige Kristallisation der Proben zu erzielen. Abbildung 32 zeigt einen Glasübergang bei ca. -68°C und den endothermen Peak der Kaltkristallisation, denn durch die hohe Einfriergeschwindigkeit von 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ verbleibt die wässrige Lösung aus PEG 2000 teilkristallin. Durch das Tempern der Probe unterhalb der eutektischen Temperatur wie beispielsweise -25°C für 45 min können die bisher amorph verbliebenen Bereiche auskristallisieren (Abbildung 32). Nach dem Tempern der Lösung waren auch die zunächst amorph verbliebenen Anteile auskristallisiert und konnten mit der DSC nicht mehr detektiert werden. Des Weiteren ist der exotherme Peak des Eutektikums bei ca. -18°C zu erkennen.

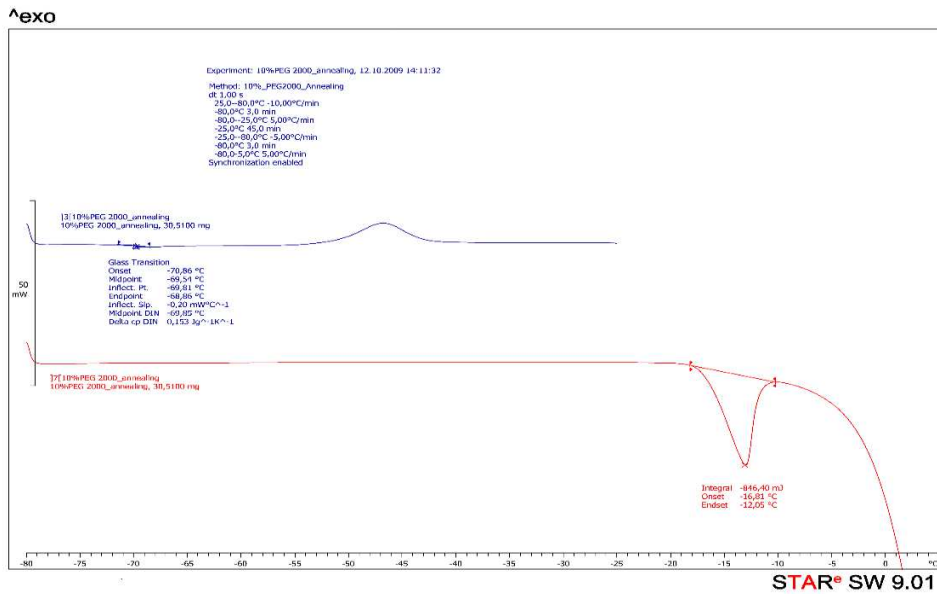


Abbildung 31: Thermogramm (Aufheizkurve) einer 10%igen Lösung aus PEG 2000; Aufheizgeschwindigkeit von 20 °C/min (rot) bzw. 5 °C/min (blau).

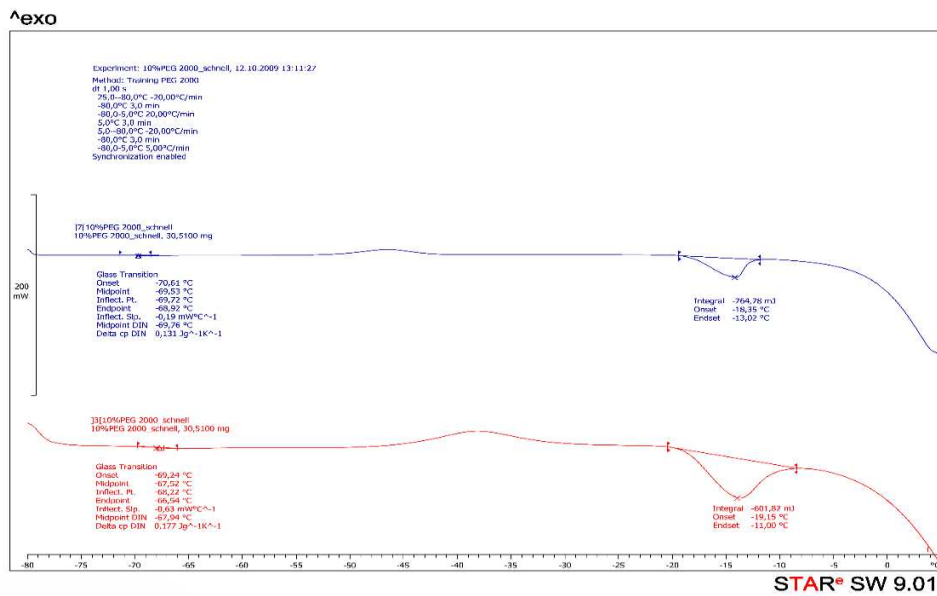


Abbildung 32: Thermogramm (Aufheizkurve) einer 10%igen Lösung aus PEG 2000; Einfriergeschwindigkeit von 20 °C/min (rot), Tempern bei -25 °C für 45 min, Aufheizgeschwindigkeit von 5 °C/min (blau).

Die Glasübergangstemperatur (T_g') wird anhand der Änderung in der Wärmekapazität, meist in der Aufheizkurve bestimmt. T_g' wird als Mittelpunkt zwischen dem Beginn des Schmelzpeaks und dem Endpeak definiert (ASTM E1356-03, Her/Nail 1994: 55, Höhne u.a. 1996: 160-161).

Die meisten Lösungen liegen teilkristallin vor. Eine vollständige Kristallisation ist laut Jennings (1999: 266) untypisch. Daher sah das Messprogramm vor, die kristallinen Proben zu tempern, um sie zur vollständigen Kristallisation zu bringen. Daher wurden die Proben, gemäß dem folgenden Protokoll (Tabelle 21) untersucht. Im Gegensatz dazu wurden die amorphen Lösungen (Klucel EF, Luviskol K30, Lactitol MC und Trehalose) mit folgendem Messprotokoll analysiert (Tabelle 22).

Tabelle 21: Messprotokoll für kristalline und teilkristalline Lösungen.

Temperaturbereich [°C]	Aufheiz- bzw. Abkühlrate [°C/min]	Dauer [min]
25 - -80	-1	10
-80 - -15	-5	45
-15 - -80	5	10
-80 - 0	1	

Tabelle 22: Messprotokoll für amorphe Lösungen.

Temperaturbereich [°C]	Aufheiz- bzw. Abkühlrate [°C/min]	Dauer [min]
25 - -80	-1	10
-80 - 0	1	

7.4.3 Ergebnisse

Die HMW PEG 2000 und PEG 4000 Lösungen zeigen ein eutektisches Schmelzverhalten. Zunächst ist im Thermogramm der Peak der eutektischen Schmelze zu sehen. In dieser eutektischen Schmelze lösen sich die übrigen festen Komponenten (Eiskristalle), was in einem breiten endothermen Peak sichtbar ist. Das sich anschließende Peakmaximum gibt eine gute Abschätzung über die Liquidustemperatur in einem Phasendiagramm (Höhne u.a. 1996: 111). Beim Vergleich der eutektischen Temperaturen in Tabelle 23 wird deutlich, dass T_{eu} mit der molekularen Masse der PEGe sinkt. Das stimmt mit Daten aus der Literatur überein, z.B. Jablonski (2002: 72) und Schnell/Jensen (2007: 55). Zudem ist erkennbar, dass die eutektischen Temperaturen sinken, je höher der Anteil von PEG 400 in der Mischung ist. Der Anteil des PEG 400 in der Lösung kristallisiert selbst durch das Tempern nicht weiter aus und verbleibt amorph. Die Addition der LMW PEGe zu den HMW PEGen beeinflusst deren Kristallisation, so dass LMW PEGe als Cryoprotektoren Verwendung finden (Oetchen/Hasely 2004: 75; Wiesner/Beirowski 2012: 535). In Tabelle 23 sind Glasübergangstemperaturen T_g' der amorphen Mischungen zu sehen. Die Glasübergangstemperatur T_g' einer wässrigen Lösung aus 45% (w/w) Saccharose wurde bei -30,66 °C detektiert. Infolge des Temperns war zudem eine eutektische Schmelze der Lösung bei -3 °C erkennbar.

Tabelle 23: Eutektische Temperaturen und Glasübergangstemperaturen der ausgewählten Lösungen (DSC; Aufheizkuve, Segment 7 Kapitel 11.3.9, Seite 164).

Lösung Nr.	Substanz	c	T _{eu} (1)	T _{eu} (2)	T _{eu} (3)	T _g '
#1	PEG 2000	20		-11,67	1,4	
#2	PEG 4000	20		-11,23	1,46	
#3	PEG 4000, PEG 400	20, 5		-12,66	0,35	
#4	PEG 4000, PEG 400	20, 10		-13,96	-1,51	
#5	PEG 4000, PEG 400	20, 20	-20,75	-15,06	-5,84	
#6	D-Mannitol	10		-1,4		
#7	Trehalose	10				-29,6
#8	Saccharose	45		-3		-30,66
#9	Lactitol MC	10				-31,7
#10	Klucel EF	5				-25,12
#11	Luviskol K30	10				-21,2

7.5 Pulverdiffraktometrie

7.5.1 Methodik

Mit der DSC wurden die physikochemischen Eigenschaften der Konservierungsmittellösungen beim Einfrieren bzw. Auftauen untersucht. Um die gemessenen Daten zu referenzieren und auf die Bedingungen bei dem Gefriertrocknungsprozess zu übertragen, sollen die Konservierungsmittel weiter charakterisiert werden. Dafür wurden die gefriergetrockneten Lösungen mittels Pulverdiffraktometrie analysiert und die Anwesenheit einer Kristallstruktur soll qualitativ nachgewiesen werden (vgl. Botez u.a. 2003: 214).

7.5.2 Versuchsprotokoll

Die Testlösungen (Tabelle 24) wurden bei -35- -27 °C und 15 Pa gefriergetrocknet (vgl. Kapitel 6.6, Seite 63). Bis zu ihrer Messung im Institut für Pharmazeutische Technologie, Universität Nürnberg-Erlangen mittels Pulverdiffraktometrie (X-Pert MPD, Firma Phillips) wurden die gefriergetrockneten Substanzen mit Silicagel im Kühlschrank bei 4 °C aufbewahrt. Die Proben wurden auf den Probenträger aufgestrichen und in den verschiedenen Winkeln (0,5 - 40° 2θ) mit einer Auflösung von 0,02° analysiert.

Tabelle 24: Ausgewählte gefriergetrocknete Testlösungen zur Bestimmung der Struktur.

Lösung Nr.	Substanz	c in %
#1	PEG 2000	20
#2	PEG 4000	20
#3	PEG 4000, PEG 400	20, 5
#4	PEG 4000, PEG 400	20, 10
#5	PEG 4000, PEG 400	20, 20
#6	D-Mannitol	10
#7	Trehalose	20
#8	Saccharose	20
#9	Lactitol MC	20
#10	Klucel EF	10
#11	Luviskol K30	20

7.5.3 Ergebnisse

Die Analyse der Kristallstruktur zeigte folgende Ergebnisse: Saccharose, Klucel EF, Trehalose, Luviskol K30 und Lactitol MC waren nach der Gefriertrocknung amorph verblieben. PEG 2000 und PEG 4000 zeigten eine vollständig kristalline Struktur. Da die Strukturen vollständig kristallin waren und die Lösungen beim Einfrieren, nicht getempert wurden, ist das Tempern der Lösung bei der Gefriertrocknung von HMW PEG nicht notwendig (Kapitel 7.4, Seite 82). Der Zusatz von LMW PEG 400 ist in der Zunahme des amorphen Anteils erkennbar (Abbildung 33).

Je nach Einfrierate kann D-Mannitol kristallin oder amorph vorliegen, wobei T_g' bei niedrigeren Werten liegt (Devi u.a. 2007: o.A., Beirowski/Gieseler 2008: 67). D-Mannitol hat die Eigenschaft aus einer wässrigen Lösung zu kristallisieren. Falls es nicht während des Einfrierens kristallisiert, ist es möglich, dass das D-Mannitol während der Primärtrocknung kristallisiert (Pyne u.a. 2002: 907). Das Anhydrid des D-Mannitol kann in drei Modifikationen (α -orthorombisch; β -orthorombisch; δ -monoklin), oder als Hemihydrat vorliegen (Torrado/Torrado 2002: 568, Schweck u.a. 2012: 15). Das kristalline D-Mannitol Hydrat hat sich während des Gefriertrocknens gebildet. Seine Stöchiometrie und die Struktur wurden bisher nicht geklärt. Hier wurden hauptsächlich die β - bzw. δ -Polymorphe von D-Mannitol nachgewiesen. Die Peaks bei 9,6, 16,5, 17,9, 25,7 und 27,0 (Abbildung 33) deuten darauf hin, dass sich D-Mannitol-Hydrat gebildet hat, dessen Hydratwasser durch die Gefriertrocknung nicht entfernt werden konnte (Anhang, Kapitel 11.3.11, Seite 176).

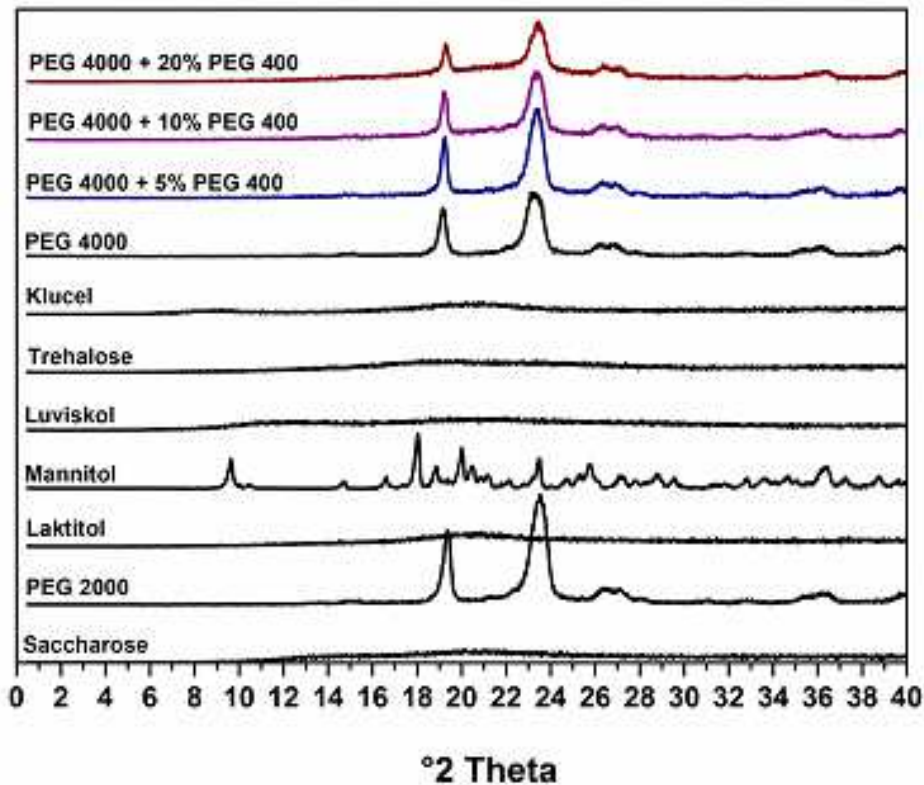


Abbildung 33: Resultat der Messung mit Pulverdiffraktometrie. Die kristallinen Strukturen sind von den amorphen Strukturen deutlich zu unterscheiden.

7.6 Zusammenfassung und Interpretation der Ergebnisse

7.6.1 Vergleich der Untersuchungsmethoden

Die Gefriertrocknungsmikroskopie ist ein spezielles Verfahren, mit dem die kritischen Temperaturen von Lösungen (T_c , T_{eu}) visuell detektiert werden können. Zudem ist es möglich, Hinweise über die Trocknungseigenschaften und die Trocknungsgeschwindigkeit zu gewinnen. Die Gefriertrocknungsmikroskopie hat den Vorteil, dass die kritischen Temperaturen im dynamischen Prozess der Gefriertrocknung gemessen werden. Damit können diese Daten am ehesten auf die Gefriertrocknung zur Konservierung übertragen und der Prozess am wirkungsvollsten optimiert werden. Es ist sogar möglich, die Reaktionen während der Trocknung in einem Dünnschnitt des Objektes insitu zu beobachten.

Der Nachteil der Methode besteht darin, dass die Messungen für hohe Konzentrationen nicht durchgeführt werden können. Zum einen war die Trocknung zu langsam, so dass der Kollaps bzw. das Schmelzen der Konservierungsmittellösungen zu Beginn der Gefriertrocknung bereits am Rand der Probe stattfand. Andererseits waren der Kontrast und damit die Sichtbarkeit von strukturellen

Änderungen bei hohen Konzentrationen stärker eingeschränkt, was eine Streuung der Werte zur Folge hatte.

Die thermische Analyse ist eine Methode, wie mit einem geringen technischen Aufwand Eigenschaften wie die eutektische Temperatur oder der Grad der Unterkühlung von kristallinen Lösungen bestimmt werden. Hier konnte eine hohe Präzision bei der Bestimmung der eutektischen Temperatur von D-Mannitol mittels Einfrier- und Aufheizkurven erzielt werden. Die PEGe weisen aufgrund ihrer Zusammensetzung einen breiten eutektischer Schmelzbereich auf.

Mit Hilfe einer DSC Analyse können eutektische Temperaturen, metastabile Phasen, Eisschmelze, Kristallisationsgrad oder die Glasübergangstemperatur bestimmt werden. Daher können Aussagen über die physikochemischen Eigenschaften der Konservierungslösungen getroffen werden (Jennings 1999: 131-132). T_{eu} wird über das Peakmaximum bestimmt und T_g' über „halbe Höhe“, basierend auf „onset“ und „end“. Im Gegensatz zur thermischen Analyse werden mit der DSC weder der Grad der Unterkühlung, die Gleichgewichtstemperatur beim Einfrieren noch Phasenänderungen beim Einfrieren in der Zwischenregion der Matrix detektiert (Jennings 1999: 132).

7.6.2 Physikochemische Eigenschaften der Konservierungsmittel

Die physikochemischen Eigenschaften der Konservierungsmittellösungen wurden mit DSC untersucht. Die Ergebnisse wurden qualitativ mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie an gefriergetrockneten Konservierungsmittelproben bestätigt: Die HMW PEGe waren vollständig kristallin, wobei durch den Zusatz von LMW PEG der Anteil der amorphen Phase zunahm. Auch D-Mannitol war kristallin, wobei das Hydratwasser aus der kristallinen Phase nicht entfernt wurde. Saccharose, Klucel EF, Trehalose, Luviskol K30 und Lactitol MC waren amorph verblieben.

Glasartig erstarrende Konservierungsmittel sind für die Gefriertrocknung von organischen Feuchtbodenfunden weniger geeignet, da die Feuchtigkeit während der Gefriertrocknung schwieriger zu entfernen ist und die Trocknungsdauer erhöht wird. Zudem sind kristalline Stoffe des gefriergetrockneten Materials langzeitstabiler (Oetchen/Haseley 2004: 74).

Durch die Auswertung der während der Messung im Gefriertrocknungsmikroskop erhobenen Bilddaten können die kritischen Temperaturen bestimmt werden. Die visuelle Bestimmung der kritischen Temperatur war bei der wässrigen Lösung aus Klucel EF aufgrund der inhomogenen Trocknung nicht möglich.

Die Werte der eutektischen Temperaturen, die mittels Gefriertrocknungsmikroskopie gemessen wurden, sind höher als die, die durch DSC ermittelt wurden. Das liegt vermutlich an der Definition der eutektischen Temperaturen im Peakmaximum. Ebenso lag die Kollapstemperatur T_c etwas höher als die Glasübergangstemperatur T_g' (vgl. z.B. Kramer 1999: 19).

Hier konnte gezeigt werden, dass die LMW PEGe wie PEG 400, die bei der Verwendung des sog. PEGcon Programms nach COOK/GRATTAN (1991: 242-244) eingesetzt werden, nach dem Absenken der Temperatur auf -40 °C flüssig bleiben. Bei Mischungen mit HMW PEGen sind die niedermolekularen Anteile während der Gefriertrocknung unterhalb der eutektischen Temperatur der HMW PEGe flüssig und damit mobil (vgl. bspw. JENSEN/SCHNELL 2005: 298). Durch die

Mobilität des LMW PEG während der Gefriertrocknung wird an der Sublimationsfront eine Durchtränkung der Zellwände vermutet. Das LMW PEG fungiert als Weichmacher, so dass die kritische Temperatur des HMW PEG 4000 durch den Zusatz von PEG 400 herabgesetzt wird. Die Absenkung von T_g' haben auch Versuche von Amin u.a. (2004: 2246) für die Füllstoffe (engl. „bulking agent“) PEG 8000, Mannitol Saccharose und PVP K90 gezeigt. Zudem dehnt sich der Temperaturbereich aus, in dem die Lösungen schmelzen. Die visuelle Bestimmung der Temperaturen wurde durch die Mobilität des LMW PEG erschwert (vgl. Tabelle 17, Seite 78). Bei der Untersuchung der Querschnitte der Holzproben (Kapitel 7.2.2, Seite 73) waren auch flüssige Anteile sichtbar. Z.T. konnte keine Sublimationsfront ausgemacht werden. Daher war eine eindeutige Detektion der kritischen Temperatur nicht möglich.

Insbesondere kann mit der Gefriertrocknungsmikroskopie die Kollapstemperatur von amorphen Mischungen bestimmt werden. Bei dieser Temperatur kollabiert die gefriergetrocknete Substanz: Es entstehen Risse und Löcher im Sublimationsbereich oder in der gefriergetrockneten Matrix, die mit Hilfe eines Pol-Filters und eines Lambdaplättchens präzise detektiert werden können. Jedoch ist T_c abhängig von der Konzentration der Lösung beispielsweise aus Saccharose und Trehalose (s. auch Meister 2009: 105, 110). Die im Holzquerschnitt ermittelten Werte waren um bis zu 4 °C niedriger als die der reinen Lösungen.

Die niedrigen Kollapstemperaturen der Lösungen aus Saccharose, Trehalose und Lactitol MC machen die Verwendung dieser Konservierungsmittel für die Gefriertrocknung wenig vielversprechend. Zudem verlangsamen die Hygroskopizität der Saccharoselösungen und die amorphe Matrix die Sublimation des Wassers. Bei den hochkonzentrierten Lösungen erfolgte nur wenig Sublimation.

Die Trocknung der mit HMW PEG (2000 oder 4000) konservierten Proben zeigte einen homogenen Verlauf. Keine Veränderungen in der Struktur wurden unterhalb der kritischen Temperatur beobachtet (Abbildung 34). Bei einem Zusatz von PEG 400 zu PEG 4000 waren Unterbrechungen in der gefriergetrockneten Matrix sichtbar (Abbildung 35). Diese sind auf das flüssige PEG 400 zurückzuführen und nehmen mit wachsendem Anteil an LMW PEG zu.

Die kristallinen HMW PEGe trocknen schnell, nur übertroffen von D-Mannitol. Die Sublimationsgeschwindigkeit wurde aufgrund der insgesamt höheren Konzentration und der Hygroskopizität des Konservierungsmittels bei einer Konzentration von 20% PEG 400 und 20% PEG 4000 reduziert. Die freie Weglänge des Wasserdampfes während der Primärtrocknung wird in einer amorphen Matrix reduziert. Die Reduktion des Dampfdrucks und die Behinderung des Abtransportes des Wasserdampfes aus der Matrix sind Gründe für die Erhöhung der Trocknungsdauer (Jennings 1999: 99).

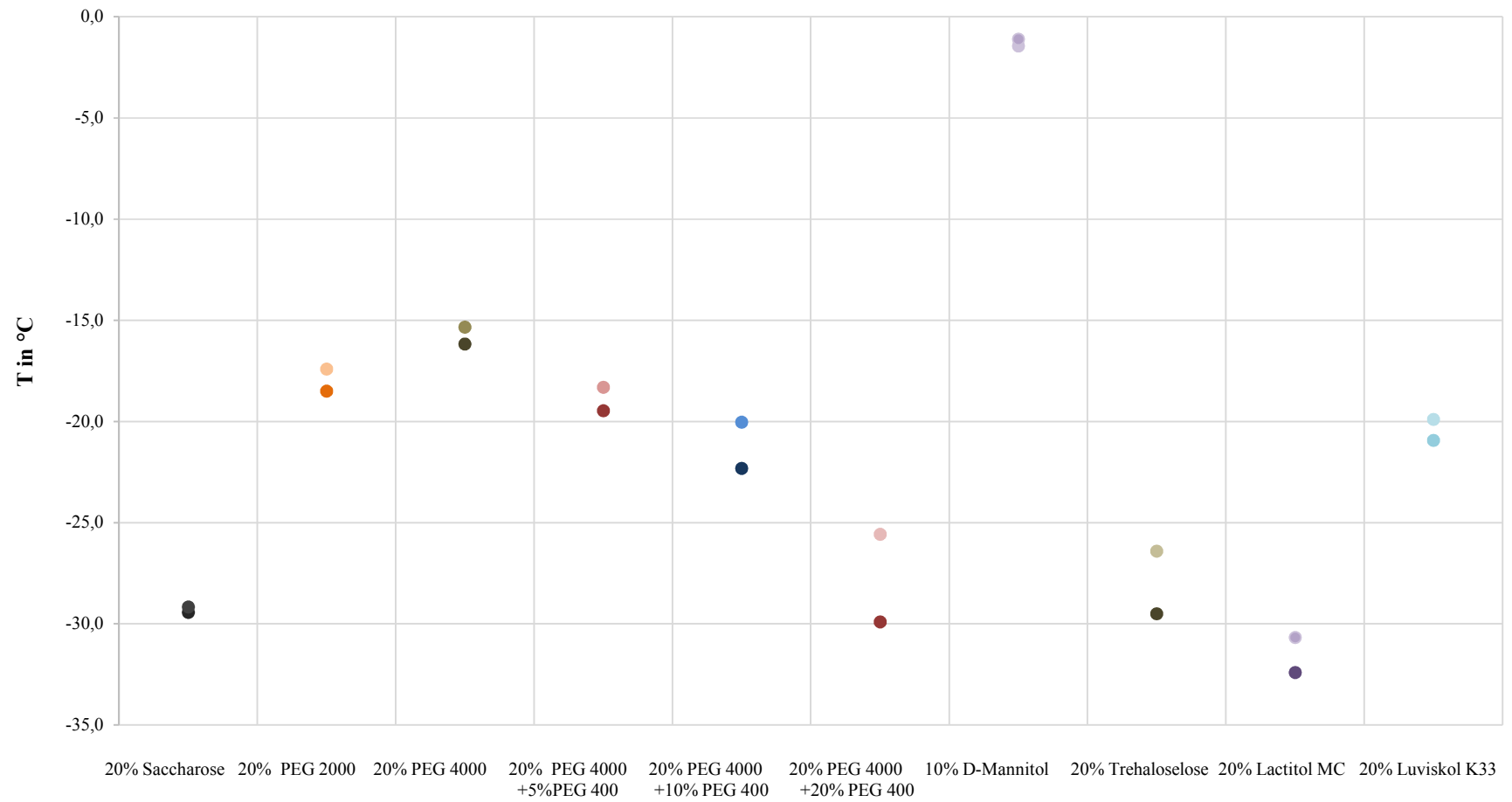


Abbildung 34: Messwerte der kritischen Temperaturen im Gefriertrocknungsmikroskop

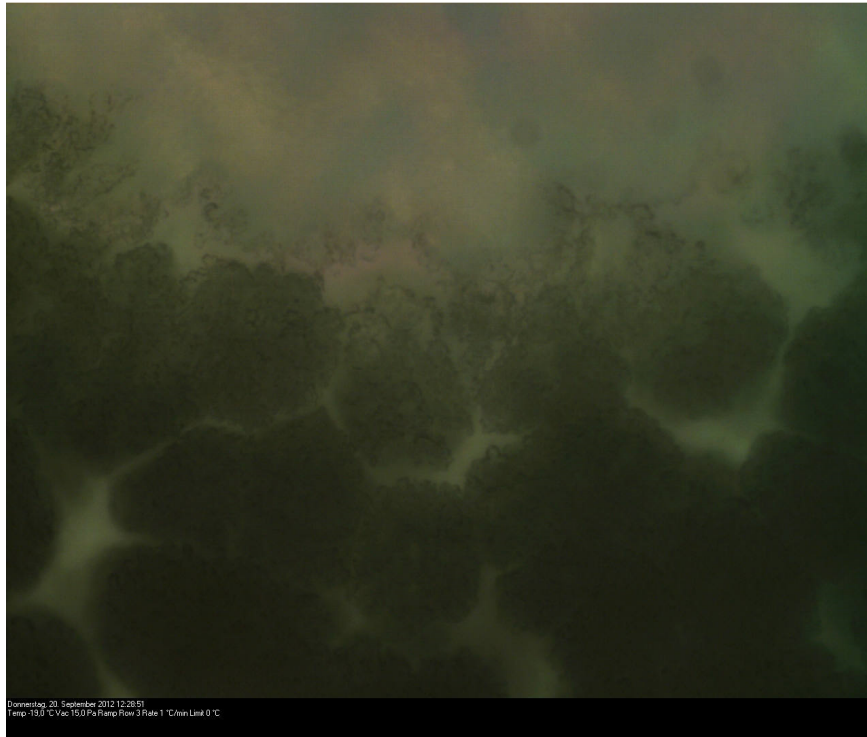


Abbildung 35: Trocknungseigenschaften der Lösungen aus 20% PEG 4000 und 5% PEG 400. Die Lücken zwischen den gefriergetrockneten dunklen Bereichen zeigen die noch flüssigen Anteile des LMW PEG.

7.6.3 Übertragung der Ergebnisse in die Praxis

Die gemessenen Daten können mit Einschränkungen auf die Praxis übertragen werden. Die Volumina haben Auswirkungen auf die Abkühlrate. Bei geringen Volumina ist die Abkühlrate konstant und der Temperaturverlauf hat eine nahezu lineare Steigung. Bei größeren Volumina kann die Einfrierrate innerhalb der Lösung/des Objektes Unterschiede aufweisen (Oetchen/Haseley 2004: 9).

Zudem beeinflussen Verunreinigungen beispielsweise aus der Bodenumgebung, Bestandteile des Objektes selbst oder der Zusatz von Phytaten (Jones u.a. 2009: 2181) oder Bioziden die thermischen Eigenschaften, wie den Grad der Unterkühlung, den Grad der Kristallisation (Jennings 1999: 63) oder die kritische Temperatur (Tabelle 25).

Tabelle 25: Kollapstemperatur einer Lösung aus 20% Saccharose mit einem Zusatz des Biozids Parmetol DF 35 im Vergleich zur Lösung aus 20% Saccharose (n=3).

Lösung	Substanz	c [%]	T _c onset [°C]	T _c full [°C]
	Saccharose	20	-29,4±0,4	-29,2±0,3
	Saccharose, Parmetol DF 35	20% + 0,2%	-35,2±0,4	-33,3±0,4

Aufgrund der hier gemessenen Unterschiede zwischen reinen Lösungen und Konservierungslösungen von 2 °C (Tabelle 26) ist die Produkttemperatur während des Gefriertrocknungsprozesses mit einem Sicherheitsabstand von mindestens 5 °C gegenüber der kritischen Temperatur zu wählen; Oetchen/Haseley (2004: 29) empfehlen die Trocknung 3-5 °C unterhalb T_g' .

Tabelle 26: Referenzlösung (n=3) und Stichproben aus den Badlösungen am Landesamt für Denkmalpflege in Esslingen.

Lösung	Substanz	c [%]	T_{eu} onset [°C]	T_{eu} full [°C]
Referenz	PEG 2000	40	-19,7 ± 0,9	-18,4±0,2
#1	PEG 2000	40	-21,8	-20,8
#2	PEG 2000	40	-17,9	-16,9
#3	PEG 2000	40	-20,0	-19,6
#4	PEG 2000	40	-20,7	-22,0
#5	PEG 2000	40	-20,2	-21,7

8 Vergleichende Untersuchungen an archäologischen Objekten

8.1 Auswahl der Objekte

Der Zustand des archäologischen Holzes bestimmt die Anforderungen zur Konservierung und Festigung des Objektes. Die Wahl der Holzart fiel auf Eiche, da es ein sehr häufig vorkommendes und bei der Konservierung anspruchsvolles Holz ist. Infolge der Verthyllungen ist die Diffusion in das Hartholz erschwert. Die Effizienz der Stabilisierung kann an diesem Material sehr kritisch geprüft werden.

Um die Wirkungsweise der Konservierungsmittel zu ermitteln, wurden zwei Objekte mit zwei verschiedenen und eindeutig zu definierenden, relativ homogenen Abbaugraden ausgewählt: Objekt #1 stark abgebaut und Objekt #2 mit einem sehr guten Erhaltungszustand. Die Ergebnisse können auf den mittleren Abbaugrad (Kapitel 3.1, Seite 23) übertragen werden. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag bei Objekt #1. Wegen seines hohen Abbaugrads ist es sehr anfällig für Kollaps und daher können Fehler bei der Gefriertrocknung hier am leichtesten detektiert werden. Daher wurden hier 2 Proben pro Konservierungsmethode ausgewählt. Von Objekt #2, dessen Abbaugrad gering ist, wurde nur eine Probe pro Konservierungsmethode ausgewählt. Im Folgenden werden die Fundorte der Objekte, die Zustände der ausgewählten Probekörper und die Anforderungen an die Konservierung beschrieben.

8.2 Fundorte der verwendeten Objekte

8.2.1 Sipplingen

Der Fundort Sipplingen-Osthafen (Abbildung 36) gehört zu den größten und besterhaltenen Siedlungskomplexen des Neolithikums und der Bronzezeit im Bodensee und wurde 2011 in die Liste der Weltkulturerbestätten aufgenommen. Bereits 1864/65 wurde die einzigartige Siedlungskammer, die abgeschnitten vom Hinterland war, entdeckt und Grabungen wurden bereits 1929/30 vom urgeschichtlichen Institut Tübingen durchgeführt. Das Landesamt für Denkmalpflege führt seit 1982 regelmäßig Untersuchungen durch (<http://www.unesco-weltkulturerbepfahlbauten.de>, 10.04.2014).

Der ausgewählte Pfahl enthält zwei Markkanäle und hat eine dunkle Farbe, was mit dem Abbaumechanismus durch Pilze (Nassfäule oder Braunfäule) in Verbindung gebracht werden kann (Björdal u.a. 1999: 69). Auch der lange Zeitraum zwischen Bergung und Bearbeitung sowie der hohe Abbaugrad der Probe (Kapitel 8.3 bzw. 11.4.2, Seite 180) sprechen dafür. Für die Konservierungsversuche wurde das Bauholz in ca. 10 cm dicke Stücke gesägt und mit Unternehmern versehen, die in Tabelle 27 aufgelistet sind.

Tabelle 27: Übersicht über die Proben aus Sipplingen

Probe Nr.	Fundort	Maße [cm]
#0.1	Sipplingen	9*3*4
#1.1	Sipplingen	11*10*5
#1.2	Sipplingen	7*10*5
#2.1	Sipplingen	5*12*8,5
#2.2	Sipplingen	5*7*10
#3.1	Sipplingen	10,5*7,5*5
#3.2	Sipplingen	5*11*7,5
#4.1	Sipplingen	10,5*9,5*5
#4.2	Sipplingen	11,5*7,5*5,5
#5.1	Sipplingen	11*5*9,5
#5.2	Sipplingen	8*11,5*5
#6.1	Sipplingen	4,5*10*7
#6.2	Sipplingen	10*11*5
#7.1	Sipplingen	5*8*11
#7.2	Sipplingen	5*8*11
#8.1	Sipplingen	11*4*6
#8.2	Sipplingen	11*6,5*4
#9.1	Sipplingen	5*7,5*4
#9.2	Sipplingen	1,5*6,5*5



Abbildung 36: Fundplatz in der Flachwasserzone des Bodensees: Sipplingen (Foto: Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (W. Hohl).

8.2.2 Welzheim

Geplante Bauvorhaben südöstlich des Aalenkastells in Welzheim setzten archäologische Voruntersuchungen voraus, welche zwischen Juni und Oktober 2011 im Gebiet der heutigen Behringstraße stattfanden. Neben bis zu 60 cm dicken Sedimentschichten, die als Abfall aus der Vicuszeit interpretiert werden, wurden zwei Brunnenschächte angetroffen, die mindestens 4,5 m abgetieft waren. Im Zentrum der Schächte „*dienten grob herausgearbeitete Löcher vermutlich einem besseren Eintauchen der Schöpfeimer*“. Im südlichen Brunnen war der Brunnenkasten aus „*radial aus dem Stamm gespaltenen Eichenbrettern*“ erhalten (Abbildung 37). In dem anaeroben Milieu des Brunnens hatten sich zudem Teile einer sogenannten Paraderüstung aus einer Kupferlegierung erhalten (Thiel/Tönnißen 2012: 140-143). Für das aus der Westwand des Brunneneinbaus stammende Eichenbrett¹² (Welz004B8H12) wurde das Fälljahr 223 n.Chr. datiert.¹³ Das Brett wurde für die anstehenden Versuche in kleinere Stücke geschnitten. Diese Probekörper wurden mit Unternummern versehen, die in Tabelle 28 aufgelistet sind.

Tabelle 28: Übersicht über die Proben aus Welzheim.

Probe Nr.	Fundort	Maße [cm]
#0.2	Welzheim	4*5*4
#1.3	Welzheim	4*4*4,5
#2.3	Welzheim	5*4*4,5
#3.3	Welzheim	3,5*4,5*5
#4.3	Welzheim	4,5*5*4
#5.3	Welzheim	4*4,5*4
#6.3	Welzheim	4*5,5*4
#7.3	Welzheim	5,5*4*4
#8.3	Welzheim	5,5*4*4
#9.3	Welzheim	3*4*5

¹² Die Holzartenbestimmung wurde an Dünnschnitten von Michael Schneider, Dendrochronologisches Labor Hemmenhofen in axialer, tangentialer und radialer Richtung unter dem Durchlichtmikroskop bei einer 40fachen Vergrößerung durchgeführt.

¹³ „Das Holz WELZ-004 DC 3 datiert, mit einer Splintgrenzendatierung in den Zeitraum 228 ± 10 n. Chr. Aufgrund der statistischen Annahme, dass 95% aller Eichen im Durchschnitt 20 Splintringe besitzen, wird der Zeitraum von 20 Jahren angegeben. Allerdings gibt es aus demselben Brunnen das Holzbrett DC 1, dessen Wuchsmuster sich derart mit dem von DC 3 ähnelt, dass von einer Herkunft der beiden aus demselben Stamm ausgegangen werden kann. DC 1 ist mit einem Waldkantendatum auf das Jahr 223 n. Chr. belegt.“ Daher (...) kann „davon ausgegangen werden, dass das Fälljahr für DC3 223 n. Chr. ist.“ Freundliche Mitteilung Dipl. Forstwirt S. Million, Dendrochronologisches Labor Hemmenhofen, 10.12.1015



Abbildung 37: Brunnenkasten aus Eichenbohlen. Welzheim Behringstraße (Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (Thiel/Tönnißen 2012: 141).

8.3 Bestimmung des Erhaltungszustandes

8.3.1 Physikalische Zustandsbestimmung

Archäologisches Nassholz kann in verschiedenen Abbaugraden vorliegen, wobei die Schadensursachen abiotischer oder biotischer Natur sein können (Kapitel 2.2, Seite 18). Da die Analyse der chemischen Zusammensetzung bei der Untersuchung des Zustandes von archäologischem Holz wenig hilfreich ist (Grattan 1987: 65, Hoffmann 2013: 25-36), wird der Zustand von archäologischem Nassholz durch Messung der physikalischen Parameter in Kombination mit mikroskopischen Methoden bestimmt.

Zu den physikalischen Methoden der Zustandsbestimmung gehören die Messung des Wassergehaltes sowie die Dichtebestimmung der einzelnen Probekörper. Bei der Bestimmung des maximalen Wassergehalts (bspw. de Jong 1980: 3-5) können, aufgrund der unterschiedlichen rezenten Dichten der Hölzer, verschiedene Zustände den gleichen Wassergehalt aufweisen. Der maximale Wassergehalt (U_{max}) kann auf die Dichte umgerechnet werden (Grattan 1987: 66, Brather 2009: 95, Hoffmann 2013: 33;). Durch die Bestimmung der „dry bulk density“ (Jensen/Gregory 2006: 557) ist es möglich, diese mit den Raumdichtezahlen aus der Fachliteratur (Brather 2009: 94) zu vergleichen und den Abbaugrad abzuschätzen.

Die Dichte der Probehölzer wurde nach Jensen/Gregory (2006: 557) bestimmt. Zunächst wurden die Probekörper im Wasserbad in einem Exsikkator platziert. Durch Evakuieren wurde in der Probe enthaltene Luft entfernt. Bei Objekt #2 ist anzumerken, dass trotz einiger Tage unter Vakuum die Probe nicht vollständig wassergesättigt vorlag.

Für die Bestimmung der Masse der wassergesättigten Probe M_{ss} wurde sie mit einer Waage (Kern 440-35N d = 0,01g) gewogen. Um Messfehler zu verringern, wurde vorher durch saugfähige Papiertücher (Tissue, Carl Roth) das oberflächlich anhaftende Wasser entfernt. Das Volumen der wassergesättigten Probe V_{ss} wurde mit Hilfe des archimedischen Prinzips mit folgender Formel ermittelt:

$$V_{ss} = \frac{M_{up}}{\rho_{lfree}} \left[\frac{g}{cm^3} \right]$$

Gleichung 4: Bestimmung des Volumens der wassergesättigten Probe V_{ss} aus dem nach Eintauchen durch Wägung ermittelten Auftrieb M_{up} (Archimedisches Prinzip). ρ_{lfree} entspricht der Masse des Wassers pro Volumen freies Wasser und wurde hier mit $1g/cm^3$ angenommen.

Alle Messungen wurden dreifach durchgeführt und der Mittelwert gebildet. Mit Hilfe der folgenden Gleichung, die sich aus der Betrachtung des Holz- und des Wasseranteils in M_{ss} ergibt, wurde die „dry bulk density“ ρ_{so} der Proben bestimmt.

$$\rho_{so} = \frac{\frac{M_{ss}}{V_{ss} \cdot \rho_{lpor}} - 1}{\left(\frac{1}{\rho_{lpor}} - \frac{1}{\rho_{ms}} \right) + \frac{R_{sorb}}{\rho_{lpor}}} \left[\frac{g}{cm^3} \right]$$

Gleichung 5: Model nach Jensen/Gregory (2006: 554) zur Berechnung der „dry bulk density“ ρ_{so} von wassergesättigtem Nassholz Masse der getrockneten Probe pro wassergesättigtem Volumen ρ_{so} . Dabei entspricht ρ_{ms} (g/cm^3) der Masse des Zellmaterials pro Volumen des Zellmaterials; bspw. bezeichnet Brather (2009: 92) ρ_{ms} (g/cm^3) als Reindichte, die unabhängig von Holzart $1,5 g/cm^3$ beträgt (Grattan 1987: 66). Die Dichte des freien Wassers (Masse des Wassers in den Poren pro Volumen des in den Poren enthaltenen Wassers) ρ_{lpor} (g/cm^3) beträgt $1 g/cm^3$. R_{sorb} ist der Korrekturfaktor, der für die gängigen Holzarten auf $0,028$ bestimmt wurde.

Neben der zerstörungsfreien Bestimmung wurde die Dichte der Probekörper auch destruktiv bestimmt, wobei die Masse der Zellwand durch Darrtrocknung im Ofen bei $105^\circ C$ gemessen wurde.

$$\rho_{so} = \frac{M_{ms}}{V_{ss}} \left[\frac{g}{cm^3} \right]$$

Gleichung 6: Destruktive Bestimmung der „dry bulk density“ ρ_{so} nach Jensen/Gregory (2006: 557), wobei M_{ms} der Masse der Zellwand und V_{ss} dem Volumen der wassergesättigten Probe entspricht.

8.3.2 Mikroskopische Charakterisierung

Der Zustand des Holzes kann erfasst werden, in dem das Verhältnis von intakten und abgebauten Holzzellen im Holzquerschnitt bestimmt wird. Das relative Verhältnis kann zur Klassifikation des Abbaugrades verwendet werden. Abhängig von der Lagerung sind am geborgenen Objekt auch Zeichen von aeroben Abbaumustern zu erkennen. Die ausgewählten Teilproben wurden zur Charakterisierung des Abbaugrades mit einem Rasiermesser geschnitten und mit Safranin O 1% in Wasser angefärbt und im Durchlichtmikroskop Axio Scope.A1, Carl Zeiss, Germany, untersucht.

8.3.3 Ergebnisse der Zustandsbestimmung

Die gemessene Dichte („dry bulk density“ bzw. Raumdichtezahl) der verschiedenen Teilproben von Objekt #1 (Sipplingen) schwankt zwischen 0,102 und 0,223 g/cm³. Die destruktiv bestimmte Dichte einer Teilprobe beträgt 0,114 g/cm³. Bei Objekt #2 (Welzheim) schwanken die Dichte der Teilproben zwischen 0,450 und 0,432; die destruktiv bestimmte Dichte einer Teilprobe beträgt 0,436 g/cm³ (Kapitel 11.4.2, Seite 180).

Die Streuungen der Dichtemesswerte sind auf den inhomogenen Abbau des Holzes zurückzuführen (Kapitel 2.2, Seite 18). Die Daten können mit den Raumdichtezahlen aus der Literatur von 0,56 g/cm³ referenziert werden (vgl. Bosshard 1984: 192; Brather 2009: 94). Bei Objekt #1 sind daher nur mehr ca. 20-40% und bei Objekt #2 ca. 80% der ursprünglichen Masse erhalten.

Objekt #1 (Abbildung 38) ist stark abgebaut: Die gegenüber mikrobiellem Abbau eher resistente Mittellamelle ist durch die Rotfärbung des Lignins mit Safranin O gut erkennbar. Die S2-Schicht (Kapitel 2.1 Seite 17) ist kaum mehr erhalten, stattdessen ist das umgesetzte Restmaterial mit einem granularen Erscheinungsbild in diesen Bereichen und im Zelllumen zu sehen. Dieses ist meist nicht mehr an der Mittellamelle anhaftend. Teilweise ist die S3-Schicht noch zu sehen. Aufgrund des fortgeschrittenen Abbaugrades ist die Bestimmung des Abbauverursachers schwierig (Kim/Singh 2000: 137). Vermutlich handelt es sich hier um eine Kombination aus bakteriellem Abbau (EB) sowie Abbau, der durch Pilze (Braun-, Weiß- und Nassfäule, Kapitel 2.2.2, Seite 19) verursacht wurde.¹⁴ Die Aufbewahrungsbedingungen und Dauer der Lagerung nach der Ausgrabung sprechen für den Abbau durch Pilze.

Objekt #2 (Abbildung 39) ist sehr gut erhalten. Aufgrund der stark auftretenden Verthyllungen handelt es sich hier um Kernholz. Neben der Mittellamelle sind S1-, S2-, und S3-Schicht erhalten, wobei ca. 10% des Xylems abgebaut sind. An einigen Stellen im Quer- und Tangentialschnitt ist der Abbau der S2-Schicht durch Nassfäule, aber auch durch Weißfäule zu erkennen. Je nach Sauerstoffgehalt der Umgebung ist auch ein Abbau durch EB denkbar.¹⁵

¹⁴ Freundliche Mitteilung N. Pedersen 01.02.2016

¹⁵ Freundliche Mitteilung N. Pedersen 01.02.2016

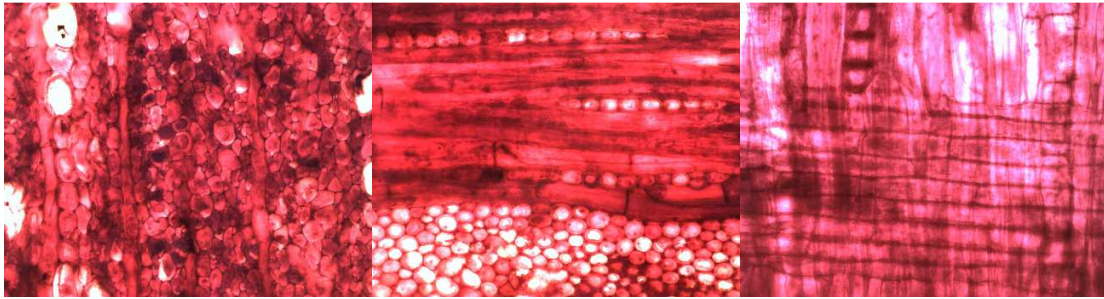


Abbildung 38: Mit Safranin O angefärbte Dünnschnitte von Objekt #1 in den drei Schnittrichtungen: Querschnitt, longitudinal und radial bei 500facher Vergrößerung.

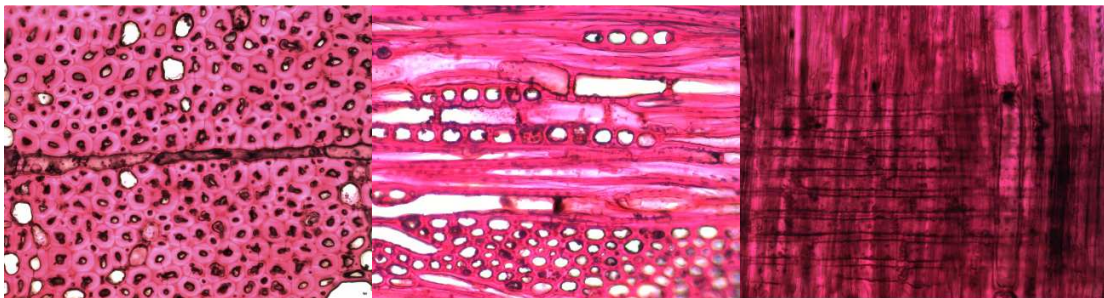


Abbildung 39: Mit Safranin O angefärbte Dünnschnitte von Objekt #2 in den drei Schnittrichtungen: Querschnitt, longitudinal und radial bei 500facher Vergrößerung.

8.3.4 Spezifische Anforderungen an das Konservierungsmittel

Während des anaeroben Abbaus im Boden wird Holz durch die sog. EB (Kapitel 2.2.3, Seite 20) selektiv abgebaut. Die Widerstandsfähigkeit der einzelnen Bestandteile gegenüber dem Abbau ist abhängig vom Ligningehalt, dessen chemischer Zusammensetzung und Aufbau sowie der chemischen Zusammensetzung und des Aufbaus der Carbohydrate. Übrig bleibt, wie bei Objekt #1 zu sehen (Abbildung 38, Abbildung 40, Abbildung 41), ein Holzskelett bestehend aus der Mittellamelle, intakten „cell corners“, eventuell einer mehr oder weniger erhaltenen S1- bzw. S3-Schicht (Čufar u.a. 2008: 55-68, Pedersen 2015: 98-9). In den Bereichen der Zellwand sowie dem Lumen ist das sog. Restmaterial, eine gelartige Substanz, bestehend aus Lignin und ligninartigen Verbindungen übrig, die an der skelettartig erhaltenen Holzstruktur anhaftet.

Objekt #1 wird im nassen Zustand nur mehr vom enthaltenen Wasser konsolidiert. Eine Möglichkeit der Konservierung wäre es, die Mittellamelle so zu stabilisieren, dass bei der Trocknung das Holz am Schrumpfen/Kollabieren gehindert wird (z.B. Melaminharze Kapitel 3.2, Seite 28). Eine zweite Möglichkeit diese Struktur zu stabilisieren ist es, das Lumen und die abgebauten Bereiche vollständig aufzufüllen bzw. zu imprägnieren. Hierbei geben Christensen u.a. (2015: 4) zu bedenken, dass *“the consolidants should not completely fill the structure of the wood but leave room for re-treatment in the future.”* Durch die Offenporigkeit des abgebauten Holzes können selbst HMW Konservierungsmittel in einer wässrigen Lösung durch Diffusion eingebracht werden. Die Affinität des Konservierungsmittels zu dem ligninreichen Restmaterial und der Mittellamelle sollte

dabei berücksichtigt werden. Dadurch wird die Diffusion und Anlagerung des Konservierungsmittels zur Stabilisierung der vorwiegend aus Lignin und dessen Abbauprodukten bestehenden Holzstruktur erleichtert (Björdal u.a. 1999: 72, Pedersen 2015: 99-100).



Abbildung 40: Querschnitt von Objekt #1 Durchlicht, linear polarisiert
Foto: ABK Stuttgart (R. Lenz).

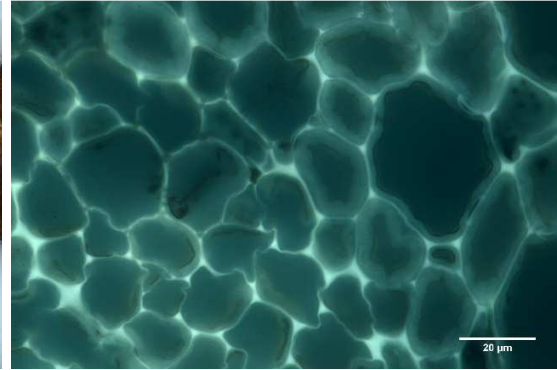


Abbildung 41: Querschnitt von Objekt #1. UV-Fluoreszenzaufnahme im Auflicht. Die Mittellamelle ist durch ihren Ligningehalt deutlich zu erkennen. Die Zellwände sind nahezu abgebaut
Foto: ABK Stuttgart (R. Lenz).

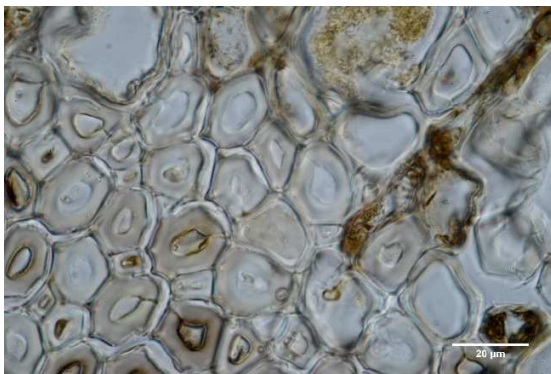


Abbildung 42: Querschnitt von Objekt #2. Durchlicht, linear polarisiert
Foto: ABK Stuttgart (R. Lenz).

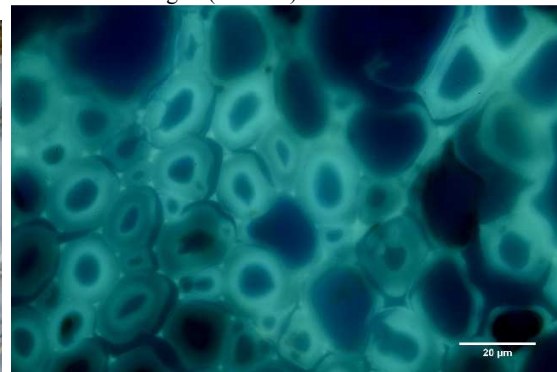


Abbildung 43: Querschnitt von Objekt #2. UV-Fluoreszenzaufnahme im Auflicht. Die Zellwände sind im Vergleich zu Objekt #1 (Abbildung 41) besser erhalten und zeichnen sich daher im UV-Licht deutlich ab
Foto: ABK Stuttgart (R. Lenz).

Bei einem geringen Abbaugrad wie bei Objekt #2 (Abbildung 39, Abbildung 42, Abbildung 43) sind die Zellwände noch erhalten. Infolge geringer Veränderungen der chemischen Zusammensetzung, wie beispielsweise dem Aufbrechen von Esterbindungen zwischen Lignin und Carbohydraten sind mehr Hydroxylgruppen frei; diese Bindungsplätze können dann vermehrt von Wassermolekülen besetzt werden. Zudem verringert sich die Festigkeit durch die Aufspaltung dieser Esterbindungen (Pedersen 2015: 100). Daher schrumpft das leicht abgebaute Holz mehr als rezentes Holz während der Trocknung, also wenn das in der Zellwand gebundene Wasser aus der Struktur evaporiert. Um die Schrumpfung zu verhindern, sollte das Konservierungsmittel das Wasser an diesen sekundären Bindungsplätzen ersetzen und die cellulosehaltige S2-Schicht zu stabilisieren. Damit wird die Schrumpfung des Holzes durch die Verdunstung von Wasser

verhindert. Entsprechend affin sollte das Konservierungsmittel gegenüber der in der Zellwand enthaltenen Cellulose sein. Um an die potentiellen Bindungsplätze zu gelangen, muss das Konservierungsmittel in die Zellwand diffundieren, wo es das Wasser von den Bindungsplätzen verdrängt und bindet. Eine geringe Molekülgröße ist daher von Vorteil. Die Schwierigkeit beispielsweise bei Eichenholz ist, dass es durch seine Verthyllungen sehr schwer und auch durch lange Imprägnierungszeiten sehr schlecht durchlässig ist (Grattan 1987: 66-7, Hoffmann 2013: 21). Zudem sollte das Konservierungsmittel nicht von der in der Luft enthaltenen Feuchtigkeit von den Bindungsplätzen verdrängt werden.

Bei der sich anschließenden Gefriertrocknung wird die Schrumpfung des stark abgebauten Holzes behindert. Nach Grattan/Clark (1987: 166-167) wird der Wasserdampfdruck in den Kapillaren abgesenkt, so dass das in den Mikroporen des Holzes enthaltene Wasser erst bei tieferen Temperaturen einfriert. Dass das in der Zellwand gebundene Wasser beim Einfrieren nicht beeinflusst wird, wurde auch mit Hilfe der Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) nachgewiesen (Nanassy 1978: 90). Daraus wird geschlossen, dass das Wasser aus der Zellwand bei der Gefriertrocknung immer aus der flüssigen Phase entfernt wird. Durch das Entfernen des in der Zellwand gebundenen Wassers schrumpft das Holz, weshalb es vorher durch ein Konservierungsmittel ersetzt werden sollte. Das Konservierungsmittel sollte zudem das Holz vor der beim Einfrieren entstehenden Volumenzunahme zu schützen (Cryoprotektor). Eine poröse Matrix ist aufgrund des geringen Gewichtes und der besseren Reversibilität vorteilhaft (Kapitel 6.7, Seite 64).

8.4 Konservierung der Probekörper

8.4.1 Tränkungsdauer und Konservierungsmittel

Wird das Holz in die Konservierungslösung platziert, finden zwei Prozesse statt: Permeation und Diffusion. Zunächst entsteht infolge des Dichteunterschiedes der Lösung und dem Wasser im Holz ein Druckgefälle, woraufhin ein Flüssigkeitsaustausch entsteht. Der Vorgang der Permeation findet nicht in den Zellwänden statt. Sie ist abhängig vom Druck, dem Querschnitt der Kapillare, deren Länge und der Viskosität der Lösung. Die viel langsamere Diffusion findet statt, wenn der Flüssigkeitsausgleich unterbunden ist. Sie findet nur bei einem Konzentrationsgradienten statt und ist der einzige Weg, wie die Konservierungsmittel in die Zellwand gelangen. Die Diffusion kann durch Temperaturerhöhung, die Lage des Objektes im Bad in longitudinaler Richtung nach oben weisend, Filtern der Lösung sowie einer raschen Erhöhung der Badkonzentration beschleunigt werden (Grattan/Clark 1978: 178-181). Die Diffusionsgeschwindigkeit ist abhängig von der molaren Masse. Falls die Konzentration der Konservierungslösung zu hoch ist, diffundieren die kleineren Wassermoleküle schneller aus dem Holz, als die größeren Moleküle des Konservierungsmittels in das Holz diffundieren können, um einen Konzentrationsausgleich zu erlangen. Hierbei können enorme osmotische Drücke entstehen, die zu osmotischem Zellkollaps führen. Um die Gefahr des Zellkollapses während der Konservierung durch den osmotischen Druck

zu verringern, wurden die Hölzer langsam in aufsteigenden Konzentrationen imprägniert (Grattan/Clark 1987: 165; Hoffmann 2013: 53).

Eine vollständige Tränkung des Objektes ist normalerweise wichtig, um ein optimales Resultat bei der Gefriertrocknung zu erzielen. Je länger die Tränkungszeiten gewählt werden, desto tiefer dringt das Konservierungsmittel in die Holzstruktur ein. Eine graduelle Erhöhung der Konzentration wäre optimal, wenn die aktuelle Konzentration im Holz der der aktuellen Badkonzentration entspricht (Jensen u.a. 1994: 268; Hoffmann 2013: 57).

Die erforderliche Dauer der Tränkung ist abhängig von vielen Faktoren wie der Durchlässigkeit (Holzart, Abbaugrad, Verthyllungen, Korrosionsprodukte etc.), dem Konservierungsmittel, den Maßen des Objektes etc.. Mit zerstörungsfreien Methoden ist es bisher nur sehr schwierig den Grad der Durchtränkung festzustellen, so dass eine Probennahme notwendig ist (Grattan/Clark 1987: 165; Jensen u.a. 1994: 268, Schmidt/Noldt 1994: 387, Hoffmann 2013: 54).

Durch die Bestimmung von relevanten Parametern des Tränkungsmittels, den physikalischen Gegebenheiten und dem Objekt, ist es möglich, die optimale Tränkungsdauer abzuschätzen (Jensen u.a. 1994: 268). Entsprechend dem Model von Jensen u.a. (1994: 273-276) wurde die Dauer der Imprägnierung der Probekörper abgeschätzt, wobei die Konzentration der Badlösung nicht berücksichtigt wurde (Tabelle 29).

Die Auswahl beschränkte sich hier auf die Konservierungsmittel LMW und HMW PEG und deren Mischungen, Trehalose, D-Mannitol, Saccharose und Lactitol MC. Von den oben beschriebenen Konservierungsmitteln Klucel EF und Luviskol K30 wurde Abstand genommen. Gründe hierfür waren die langen Tränkungszeiten aufgrund der hohen Viskosität und des Molekulargewichtes. Bei Luviskol K30 war ein geringer pH-Wert und eine hohe Hygroskopizität festzustellen und bei Klucel EF waren die geringen Sorptions- bzw. Quellungseigenschaften ausschlaggebend.

Tabelle 29: Abschätzung der Diffusionszeit in Monaten.

Objekt	Konservierungsmittel	Diffusionszeit in Monaten
#1	PEG 2000	0,6
#2	PEG 2000	5,1
#1	PEG 4000	1,2
#2	PEG 4000	6,7
#1	PEG 400	0,5
#2	PEG 400	2,8
#1	D-Mannitol	0,4
#2	D-Mannitol	2,0
#1	Trehalose	0,5
#2	Trehalose	2,8
#1	Saccharose	0,5
#2	Saccharose	2,8
#1	Lactitol MC	0,5
#2	Lactitol MC	2,8

8.4.2 Durchführung der Konservierung

Für jede Lösung (Tabelle 30) wurden zwei Proben von Objekt #1 und ein Testkörper von Objekt #2 ausgewählt und zusammen in einer Badlösung konserviert (Kapitel 11.4.4, Seite 182). Die Konzentration der Tränkungslösungen wurde bis zu einer Endkonzentration von 20% alle drei Monate erhöht. Durch Wägung wurde ein Soll-Ist-Vergleich der Badkonzentrationen dokumentiert. Nach sechs bzw. acht Monaten wurden die Proben aus der Tränkungslösung entnommen.

Tabelle 30: Ausgewählte Testlösungen zur Bestimmung der Formstabilität bzw. der Morphologie.

Lösung Nr.	Substanz	c in %
#1	PEG 2000	20
#2	PEG 4000	20
#3	PEG 4000, PEG 400	20, 5
#4	PEG 4000, PEG 400	20, 10
#5	PEG 4000, PEG 400	20, 20
#6	D-Mannitol	10
#7	Trehalose	20
#8	Saccharose	20
#9	Lactitol MC	20

8.4.3 Beobachtungen während der Konservierung

Zur Vermeidung von mikrobiellem Abbau der Saccharose (Lösung #8) wurde 0,2% Parmetol DF 35 (Schlüke) zugefügt. Imazu/Morgós (1997: 238) erwähnen einen mikrobiellen Abbau niedriger Konzentrationen von Saccharose und D-Mannitol; jedoch betonen sie auch, dass die synthetisch hergestellten Zuckeralkohole wie Lactitol MC, Xylitol und Maltitol schlecht durch Mikroorganismen abgebaut werden. Von Grattan/Clarke (1987: 183-184) sowie von Brather u.a. (im Druck) wird allerdings über mikrobiellen Abbau von Lactitol MC bzw. D-Mannitol berichtet. Diese Beobachtung wurden hier bestätigt, da die Lactitol MC- und D-Mannitol- Lösungen erhebliche Geruchsentwicklung und Schwarzfärbung zeigten. Nach der Imprägnierung wurden die Proben mit demineralisiertem Wasser abgespült und bei -40 °C in einer Gefriertruhe (Firma Liebherr Mediline) eingefroren. Die Gefriertrocknung erfolgte im Landesamt für Denkmalpflege in Baden-Württemberg in einer gekühlten Kammer bei Temperaturen von -35 bis -27 °C und bei einem Kammerdruck von 10 Pa¹⁶.

8.5 Beschreibung der konservierten Proben

Nach der Gefriertrocknung waren Rückstände der Konservierungsmittel auf der Oberfläche der Proben zu erkennen, die fast alle mechanisch entfernt werden konnten (Kapitel 11.4.5 Tabelle 40 und Tabelle 41 Seite 184). Je höher die Beimengung des LMW PEGs war, desto klebriger waren die Proben und desto schwieriger war die Oberfläche zu reinigen. Bei Trehalose (#7) und Lactitol

¹⁶ Aufgrund der technischen Voraussetzungen der Gefriertrocknungsanlage konnte die Produkttemperatur den gemessenen kritischen Temperaturen nicht angepasst werden. Die Temperatursteuerung der Anlage ist nicht möglich.

MC (#9) hafteten die Rückstände stark auf der Oberfläche und ließen sich mechanisch nicht entfernen. Die mit D-Mannitol (#6), Trehalose (#7) bzw. Lactitol MC (#9) konservierten Proben hatten sich dunkel verfärbt. Bei den mit D-Mannitol getränkten Proben (#6) war ein sehr scharfer Geruch wahrnehmbar. Damit wird der mikrobielle Abbau von D-Mannitol bestätigt (Brysbart 1999: 176). Schweck u.a. (2012: 16) schließt die Fermentation von D-Mannitol durch Hefepilze aus.

Insgesamt erzielten alle mit PEG konservierten Proben ein gutes Erscheinungsbild. Dies gilt auch für Saccharose, die jedoch eine klebrige Oberfläche der Probe nach sich zog.

Die Festigung der Struktur, die haptisch untersucht und durch das Ablösen von kleinen Fragmenten wahrnehmbar war, war insbesondere bei PEG 2000, PEG 4000, Lactitol MC, D-Mannitol sehr gering. Zudem bildeten sich Querrisse. Die höchste Stabilität wiesen die mit 20% PEG 4000 und 20% PEG 400 konservierten Proben auf.

8.6 Untersuchung der Dimensionsstabilisierung durch 3D-Scan

8.6.1 Methodik

Um den Erfolg einer Konservierungsmethode zu bestimmen, ist die Messung der Dimensionsstabilität eine gängige Methode. Die Schrumpfung von archäologischen Nassholzproben wird konventionell durch das Einbringen von Nadeln und deren Abstand vor und nach der Konservierung gemessen (z.B. Hoffmann 1986: 104, Grattan/Clark 1987: 197-198, Babinski 2007: 92, Schindelholz u.a. 2009: 405, <http://www.rgzm.de/kur/>, 10.08.2016). Aufgrund der anisotropen Eigenschaften von Holz werden die Nadeln in die drei charakteristischen Schnitttrichtungen longitudinal, radial und tangential eingebracht. Die Distanz wird vor und nach der Konservierung gemessen. Daraus werden die Schrumpfung S [%] sowie die auf die Schrumpfung der unkonservierten Probe S_0 [%] bezogene „Anti-Shrink-Efficiency“ (ASE [%]) berechnet (ebd.).

$$ASE [\%] = \frac{S_0 - S}{S_0} \times 100\%$$

In jüngerer Zeit wurden einige Studien zur Messung der ASE durchgeführt, indem der Volumensverlust durch 3D-Scanverfahren gemessen wurde (z.B. <http://www.rgzm.de/kur/>, 10.08.2016, Schindelholz u.a. 2009: 405-411; Schmidt-Reimann/Albrecht im Druck). Der Vorteil der Technologie ist, dass sie sehr genau misst und die Ergebnisse sehr ansprechend visualisiert werden können. Der Nachteil der Methode ist, dass bei dieser Messung Risse und Spalten nicht berücksichtigt werden (Wittköpper u.a. 2016: 136).

Zur Messung der volumenbezogenen ASE vor und nach der Konservierung stand die 3D-Streifenprojektionstechnik von i3mainz, Institut für Raumbezogene Informations- und Messtechnik, Hochschule Mainz zur Verfügung. Das sog. Triangulationsverfahren basiert auf dem Prinzip der Stereophotogrammetrie. Zwei Kameras erfassen die dreidimensionalen Koordination von Objektpunkten und entwerfen präzise Stereobilder, wobei der Strahlenschnitt einen

Oberflächenpunkt ergibt. Dafür wurde ein ATOS III Sensor (GOM mbh) mit einer Auflösung von $0,25 \pm 0,05$ mm genutzt, der 4 Millionen 3D-Punkte pro Einzelmessung erfassen kann (<http://www.gom.com/de/3d-software/gom-systemsoftware/atos-professional.html> 10.08.2016).

Zur Vorbereitung der Messung wurden je zwei rostfreie Nägel in die drei verschiedenen holzanatomischen Schnittrichtungen der Probekörper eingebracht. Der Nagelkopf wurde weiß koloriert, um einen hohen Kontrast zwischen der dunklen Farbe des Holzes zu erzielen, so dass der Scanner die Messpunkte problemlos erfassen konnte. Aufgrund der eingebrachten Messpunkte war die Orientierung der Holzproben eindeutig festzustellen. Zudem konnte die Schrumpfung entlang der holzanatomischen Schnittrichtungen ermittelt werden.

Für die Messung wurde eine Probe auf einen automatisierten rotierenden Tisch platziert. Die Probe wurde darauf automatisch vermessen (ATOS professional software). Anschließend wurde die Probe umgedreht, um die unten liegende Seite zu dokumentieren. Nach dem Scannen wurden die Punktwolken mit der Software GOM Inspect Professional (GOM mbh) zu einem 3D-Modell durch Algorithmen zusammengerechnet. Damit konnte das Volumen der Proben vor- und nach der Konservierung berechnet werden. Aus dem Vergleich der Daten ergaben sich die prozentuale Schrumpfung und die ASE. Auf der Basis wurde ein Farbcode erstellt, wobei der Zustand nach der Konservierung mit dem vor der Konservierung referenziert wurde.

8.6.2 Ergebnisse

Durch die Angabe der Schrumpfung des Volumens wird der Gesamtzustand der Proben gut dargestellt. Aufgrund der Feuchtigkeitsaufnahme während der Wasserlagerung über dem Fasersättigungspunkt (FSP) quillt das Holz. Daher kann mit einer gewissen Schrumpfung des Holzes beim Trocknen gerechnet werden (Schindelholz u.a. 2009: 409).

Der Volumenschwund war abhängig von dem Zustand der Objekte. Die gut erhaltenen römischen Hölzer schrumpften stärker (bis auf D-Mannitol und Saccharose) als die stark abgebauten neolithischen Hölzer aus Sipplingen. Demnach ist die Stabilisierung von gut erhaltenen Hölzer erheblich schwieriger als die der stark abgebauten Hölzer. Auf Grund deren offener Struktur ist das Einbringen eines Konservierungsmittels erheblich vereinfacht, worauf schon Studien beispielsweise von Hoffmann (1986: 104-109) hinwiesen.

Die Nullprobe #0.1 (Teilprobe von Objekt #1) zeigte starke Verwerfungen, Kollaps und Schrumpfungen (Schrumpfung des Volumens 76%), dagegen wiesen die Nullprobe #0.2 (Teilprobe von Objekt #2) gut erhaltenen Holzproben eine um 20% auf. Insgesamt waren die Dimensionen der gefriergetrockneten Teilproben von Objekt #1 besser erhalten als die Dimensionen von Teilproben von Objekt #2. Eine Ausnahme bildeten die mit dem Konservierungsmittel Lactitol MC behandelten Proben.

Die stark abgebauten neolithischen Holzproben #1 erreichten durch die Konservierung und Gefrierdrying eine Schrumpfungvergütung von >90% (Tabelle 31). Die geringste Stabilisierung erzielten D-Mannitol, Saccharose, Trehalose und dann Lactitol MC. Die PEG Konservierung

lieferte hier die besten Ergebnisse (Schrumpfung >99%), wobei der Zusatz von LMW PEG sogar eine Quellung hervorrief.

Tabelle 31: ASE (Vol%) der Holzproben.

Probennummer	Konservierungsmittel	c [%]	ASE [%]	
			#1 (n=2)	#2 (n=1)
.1	PEG 2000	20	100	55
.2	PEG 4000	20	100	56
.3	PEG 4000/PEG 400	20/5	103	73
.4	PEG 4000/PEG 400	20/10	101	79
.5	PEG 4000/PEG 400	20/20	99	100
.6	D-Mannitol	10	92	83
.7	Saccharose	20	91	76
.8	Trehalose	20	91	54
.9	Lactitol MC	20	95	100

Die Konservierung der gut erhaltenen Proben von Objekt #2 erzielte eine Schrumpfung >54%, wobei Trehalose die geringste Stabilisierung erreichte, gefolgt von PEG 2000, PEG 4000 und Lactitol MC. Saccharose und D-Mannitol erzielte eine Schrumpfung von 76 bzw. 83% (vgl. Tabelle 31). Je höher der Zusatz von LMW PEG war, desto geringer fiel die Schrumpfung der mit PEG konservierten Proben aus (bis zu 100% ASE bei der Zugabe von 20% PEG 400). Die Zugabe von LMW PEG erzielt eine höhere Dimensionsstabilisierung aufgrund des „bulking“, d.h. Anlagerung in den Zellwänden (Cook/Grattan 1991: 240, Christensen u.a. 2006: 1175). Die höhere Konzentration der Lösung war zudem vorteilhaft.

8.7 Strukturanalyse durch Computertomographie

8.7.1 Methodik

Die innere Struktur der konservierten archäologischen Objekte kann durch Analyse von Bohrkernen und die Analyse von Dünnschnitten erzielt werden (Bilz u.a. 1999: 249). Alternativ kann die Computertomographie eingesetzt werden.

Eine Vielzahl von zerstörungsfreien computertomographischen Untersuchungsmethoden wie die Magnetresonanztomographie (MRT) (Unger u.a. 1988: 249-250), die Mikro-Röntgencomputertomographie (μ -RCT) und Submikro-Röntgencomputertomographie (sub- μ -RCT) (Keefer 2006: 6-7; Van den Bulcke u.a. 2009: 1-12; Grabner u.a. 2009: 349-352; Bill u.a. 2012: 225-227; Haneca u.a. 2012: 895-896) sowie die Computertomographie mit Synchrotronstrahlung (SR-CT) (Derossi u.a. 2009: 34-39; Mizuno u.a. 2010: 2842-2845), Neutronen (NCT) (Osterloh u.a. 2008: 307-311) oder die Phasenkontrast-Computertomographie (PC-CT) (Mayo u.a. 2010: 182-188) wurden zur Analyse von Holz eingesetzt. Im Vordergrund standen zumeist anatomische Analysen oder die Dendrochronologie, welche eine hohe Auflösung erfordern. Dies wird vor allem durch die SR-CT oder die sub- μ -RCT erreicht (Stelzner/Million

2015: 189-190). Aber auch zur Untersuchung von Konservierungsergebnissen wurden diese Methoden eingesetzt. So untersuchten Unger u.a. (1988: 249-250) mit Zucker konserviertes archäologisches Nassholz mit der RCT und der Magnetresonanztomographie (MRT) und konnten den unterschiedlichen Wassergehalt vor, während und nach der Konservierung erfassen. Die Anlagerung von PEG 1500, PPG 425 und Polyisoeugenol in den Zellen wurden von Bugani u.a. (2008: 3-5) mit der μ -RCT und der SR-CT an Holzproben untersucht und Wiesner u.a. (2016: 198) konnten die Verteilung von PEG 2000 mit der μ -RCT in einem Holzobjekt nach der Gefriertrocknung nachvollziehen sowie Kollaps in der Holzstruktur detektieren (Kapitel 7, Seite 70).

Ziel dieser Untersuchung ist es, über den Einsatz computertomographischer Untersuchungsmethoden zusätzliche Informationen zur Wirkungsweise der Konservierungsmittel zu erhalten. Die Lokalisierung der Konservierungsmittel im Holz sowie der Zustand der Holzstruktur nach der Konservierung geben Hinweise auf das Eindringverhalten, das Stabilisierungsvermögen bzw. die Fließwege in das Holz.

Die Untersuchung der konservierten Proben mittels Röntgen-Computertomographie erfolgte mit einem Phoenix X-Ray Vtomex L450[®] X-ray-CT System am Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie (FEM) in Schwäbisch Gmünd. Die CT-Daten wurden am Landesamt für Denkmalpflege Baden-Württemberg, Esslingen, mit der Software VGStudio MAX 2.2 (Volume Graphics) analysiert.

8.7.2 Ergebnisse

Durch die erhobenen CT-Daten wurde der Zustand der Proben in drei verschiedenen Schnittrichtungen (Abbildung 85 bis Abbildung 104) sowie die detaillierten Aufnahmen des Querschnitts dokumentiert (Abbildung 105 bis Abbildung 124). Bei den stark abgebauten Probekörpern (Objekt #1) wurde die Anlagerung der Konservierungsmittel in den CT-Aufnahmen festgestellt. Bei Probe #0.1 ist zum einen der Zellkollaps durch die sehr kompakte Struktur, den Verwerfungen und die Fehlstellen sehr gut zu sehen. Die Konservierung mit dem HMW PEG wurde eine inhomogene Verteilung des Konservierungsmittels beobachtet. Das Parenchym des Markstrahls hat das HMW PEG gut aufgenommen und die Struktur zeigt keinen Kollaps. Die Zugabe von LMW PEG zeigt eine deutliche Aufnahme des Konservierungsmittels in der Holzstruktur. Je höher die Konzentration des LMW PEG, desto homogener die Verteilung. Dennoch sind bei den Konzentrationen von 10% und 20% Verwerfungen und Zellkollaps zu beobachten (Abbildung 89 und Abbildung 90). Möglicherweise ist das auf die Überschreitung der kritischen Temperatur zurückzuführen, die während des Gefriertrocknungsprozesses zwischen -27 bzw. -35 °C lag (Kapitel 7, Seite 70). Erstmals konnten hier Schäden durch den Zusatz von LMW PEG durch Zellkollaps dokumentiert werden. Das LMW PEG ist erst bei Temperaturen um -80 °C fest und daher während der Gefriertrocknung noch mobil, wodurch es während der Trocknung in der Zellwand adsorbiert werden kann (z.B. Cook/Grattan 1991: 240-241, Strætkvern 2001: 345, Jensen/Schnell 2005: 289, Wiesner/Krekel 2009: 741-760, Wiesner/Beirowski 2012: 535,

Wiesner/Gieseler 2016: 421-422). Eine andere Erklärung wäre die Verlangsamung der Trocknungsdauer aufgrund der Hygroskopizität des LMW PEG. Nach der Gefriertrocknung über drei Monaten war noch Wasser in der Struktur vorhanden, das nach dem Auftauen aus der Holzstruktur verdampfte. Dabei kollabierte die stark abgebaute Holzstruktur.

Bei der mit D-Mannitol (Abbildung 91) konservierten Probe (#6.1) war eine gute Durchtränkung zu erkennen. Jedoch waren hier sehr viele Risse in der Holzstruktur sichtbar. Trehalose (#7.2) lagerte sich in einigen Bereichen verstärkt an, die Verteilung des Konservierungsmittels war sehr inhomogen. Zudem waren hier Risse, auch quer zur Faser, zu sehen (Abbildung 92). Die Verteilung von Saccharose in der abgebauten Holzstruktur (#8.2) war sehr homogen. Verwerfungen waren kaum und Zellkollaps war nicht erkennbar (Abbildung 93). Bei den mit Lactitol MC (Abbildung 94) konservierten Probe (#9.2) waren viele Risse sichtbar.

Eine Ursache der Risse in den Proben könnte die Beschädigung der Holzstruktur durch die Ausdehnung der Lösungen beim Einfrieren sein. Bei Probe #6.1 könnten die Risse möglicherweise mit der Bildung von Mannitol Hydrat in Verbindung stehen. Im Zuge von Vorversuchen war hier ein Reagenzglas während des Einfrierens bzw. der Gefriertrocknung geplatzt.

Ein gegensätzliches Bild zeigten die Teilproben von Objekt #2. Die offene Struktur, insbesondere die Zelllumen und Jahrringgrenzen im Querschnitt, war gut zu erkennen. Das Konservierungsmittel war nicht eindeutig zu identifizieren. In radialer bzw. tangentialer Schnittrichtung waren Artefakte in den Bilddaten sichtbar. Der Grund dafür könnte möglicherweise durch eine Korrosion der Nägel verursacht worden sein. Bei der Nullprobe #0.2, konnte nur eine leichte Deformation beobachtet werden. Risse waren in keiner Probe zu sehen. Objekt #2 war wohl noch so stabil, dass keine Beschädigung der Holzstruktur durch eine Ausdehnung der Lösung beim Einfrieren erfolgt ist.

8.8 Analyse der Mikrostruktur mit Rasterelektronenmikroskopie

8.8.1 Methodik

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist eine gängige Methode zur Analyse des Holzxylems und der darin enthaltenen Konservierungsmittel (Grattan/Clark 1987; Hoffmann 2013: 30-31). So konnten beispielsweise Jensen u.a. (2002: 323-328) die Gefriertrocknung von mit PEG konserviertem archäologischem Nassholz im REM untersuchen. In Kombination mit den Phasendiagrammen war es möglich, Rückschlüsse auf die physikochemischen Eigenschaften zu ziehen.

Hier wurde die Holzstruktur im REM EVO 60 (Carl Zeiss) an der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste in Stuttgart analysiert. Dazu wurden Proben von Objekt #1 (Kapitel 11.4.3, Seite 181) mit einem Mikrobohrer (L 20 mm, B 2,5 mm) genommen. Eine Scheibe im unteren und im oberen Bereich des Bohrkerns wurde auf dem Probenteller platziert. Durch Besputtern mit Kohlenstoff wurde die Probe leitfähig und im Hochvakuum betrachtet.

8.8.2 Ergebnisse

Die stark abgebaute Holzstruktur von Objekt #1 ist in den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen gut erkennbar (Kapitel 1.1.1, Seite 226). Die sekundäre Zellwand ist vollständig abgebaut. Die Mittellamelle und die S3-Schicht sind noch erhalten (Kapitel 2.2, Seite 18). Insgesamt war eine offene, poröse Struktur der gefriergetrockneten Proben im REM gut zu sehen.

Eine sehr gut erhaltene Struktur zeigen die Probekörper #1.1 (20% PEG 2000), #2.1 (20% PEG 4000), #3.2 (20% PEG 4000 + 5% PEG 400), #4.2 (20% PEG 4000 + 10% PEG 400). In der sehr degradierten Struktur hat sich z.T. auf der Primärwand bzw. den Zellwandresten eine dünne Schicht PEG abgeschieden. Im apotrachealen Parenchym ist kein PEG zu sehen. Das Eindringen von PEG in die Librifasern von Eiche konnte bisher nicht nachgewiesen werden (Cook/Grattan 1991: 241). Die Struktur von Probe #5.2 (20% PEG 4000 + 20% PEG 400) hat sich leicht verworfen.

Bei dem mit D-Mannitol getränkten Holz sind viele Zellhohlräume leer und auf der ganzen Oberfläche der Probe sind feine Nadeln in der Holzstruktur erkennbar. In den abgebauten Zellwänden sind auch z. T. Nadeln erkennbar.

In dem Probekörper #7.1 bzw. #9.1 konnten die Konservierungsmittel Trehalose bzw. Lactitol MC nicht eindeutig benannt werden. Die Struktur ist offen und geordnet.

Der Testkörper 8.1 (Saccharose) zeigte in den äußeren Bereichen eine intakte Struktur. Neben leeren Zellen sind auch gefüllte Zellen vorhanden. Die Zellwände der Fasertracheiden sind mit einer amorphen Schicht aus Saccharose bedeckt. Die zweite Probe, die in etwa 20 mm Tiefe genommen wurde, war sichtlich kollabiert. Eine ungleichmäßige Aufnahme der Saccharose kann hier vermutet werden. Dass die Parenchymzellen reichlich Saccharose aufnehmen, wie bei Studien von Schmitt/Noldt (1993: 385) nachgewiesen. Schmitt/Noldt (1993: 387) beobachten zudem eine geringere Aufnahme von Saccharose in den tylosehaltigen Frühholzgefäßen. Sie vermuten die Ursache dafür im Aufbau der Tylosezellwand, die eine innere Schicht aus Suberin enthält, einem chemisch sehr resistenten hydrophoben Material. Im Gegensatz dazu war die Anlagerung von Saccharose in den kleinen Spätholzgefäßen zu sehen.

Der geringe Kontrast zwischen Holzstruktur und Konservierungsmittel in den rasterelektronischen Aufnahmen erschwerte die Unterscheidung der Regionen. Daher konnten keine genauen Angaben über die Anlagerung des Konservierungsmittels gemacht werden.

Ein Lösungsansatz wurde am Durchlichtmikroskop getestet. Dazu wurden Bohrkern mit einem Mikrobohrer aus der konservierten Holzprobe #2.2 entnommen und in Kunstharz eingebettet (vgl. Kapitel 8.8.1, Seite 110). Auf dem Mikrotom wurden daraus Dünnschnitte hergestellt und das kristalline PEG 4000 im Dunkelfeld des Durchlichtmikroskops identifiziert. Als Referenz diente gefriergetrocknetes PEG 4000 (Abbildung 44). Abbildung 45 bis Abbildung 48 dokumentiert die Anlagerung von PEG 4000 in die Zelllumen. Diese Methode ist sehr vielversprechend, um sich ein Bild über die Verteilung des Konservierungsmittels in der Mikrostruktur des Holzes zu machen. Für amorphe Konservierungsmittel kommen weitere Anfärbereaktionen wie beispielsweise das von Bilz u.a. (1999: 249-252) publizierte Cobaltthiocyanat zum Anfärben von (LMW) PEG. In diesem Rahmen konnte die Methode nicht weiter verfolgt werden.

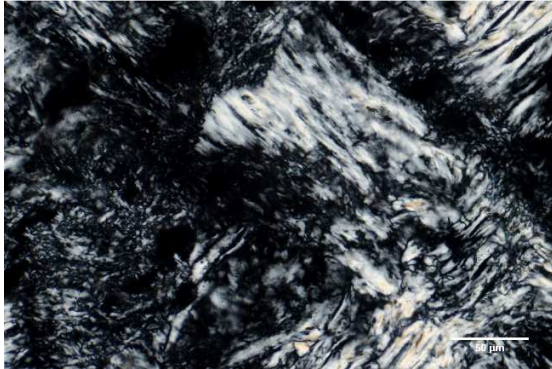


Abbildung 44: Durchlicht, gekreuzte Polarisation, Doppelbrechung erster Ordnung des PEG 4000, gefriergetrocknet.
Foto: ABK Stuttgart (R. Lenz)

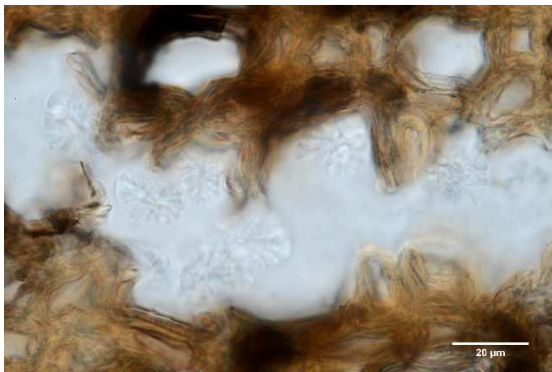


Abbildung 45: Probe # 2.2. Durchlicht, linear polarisiert.
Foto: ABK Stuttgart (R. Lenz)

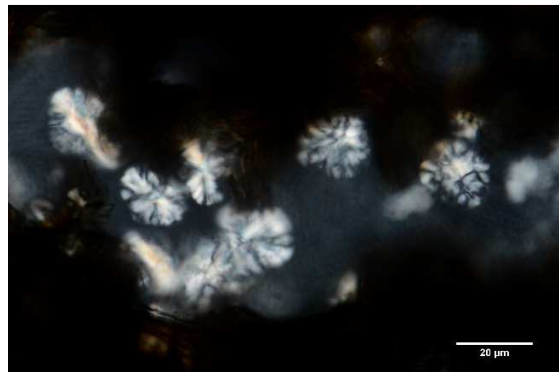


Abbildung 46: Probe # 2.2. Durchlicht, gekreuzte Polarisation, Doppelbrechung erster Ordnung des PEG 4000, gefriergetrocknet. Kleine Kristalle von PEG 4000 sind deutlich in der Holzstruktur erkennbar.
Foto: ABK Stuttgart (R. Lenz)

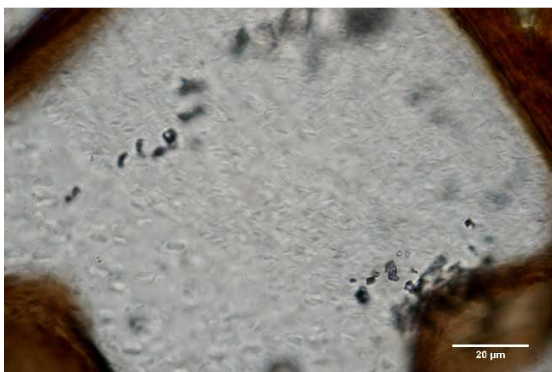


Abbildung 47: Probe # 2.2. Durchlicht, linear polarisiert.
Foto: ABK Stuttgart (R. Lenz)

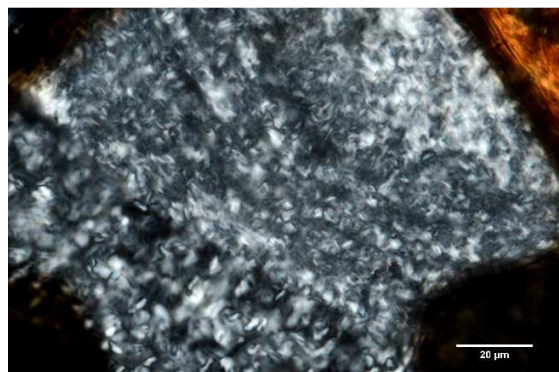


Abbildung 48: Probe # 2.2. Durchlicht, gekreuzte Polarisation, Doppelbrechung erster Ordnung des PEG 4000, gefriergetrocknet. Die Zelle ist vollständig mit PEG 4000 ausgefüllt.
Foto: ABK Stuttgart (R. Lenz)

8.9 Zusammenfassung

Die Wirkungsweise der Gefriertrocknung nach einer Vorbehandlung mit verschiedenen Konservierungsmitteln auf die Holzstruktur der zu konservierenden archäologischen Objekte wurde vergleichend evaluiert. Aus den Messdaten und der Auswertung mit mehreren Methoden an mehreren Probekörpern ergaben sich folgende Tendenzen für die Vorgehensweise Tabelle 32, Seite 114):

Bei der Analyse der konservierten Probekörper fielen kompakte Rückstände bei den mit Trehalose bzw. Lactitol konservierten Proben auf der Oberfläche und bei den mit Saccharose bzw. 20% PEG 4000 + 20% PEG 400 Kollaps in der Holzstruktur auf. Diese Phänomene sind der Überschreitung der kritischen Temperatur bei der Gefriertrocknung zuzuschreiben. Offensichtlich hat nicht nur das Trocknungsverfahren Einfluss auf die Volumensstabilisierung von archäologischem Holz, sondern auch die Interaktion zwischen der Trocknungsmethode und dem Konservierungsmittel.

Die stark abgebauten Holzproben, die mit PEG konserviert wurden, zeigten eine exzellente Dimensionsstabilisierung, eine ansprechende, natürliche Beschaffenheit und Oberfläche und Festigkeit. Der Zusatz von LMW PEG sowie das Konservierungsmittel Lactitol MC, Mannitol und Saccarose erzielten eine Dimensionsstabilisierung von über 76% ASE bei dem gut erhaltenen Objekt #2.

Mit Hilfe der R-CT konnte der Zustand der konservierten Proben visualisiert werden. Beispielsweise traten Risse bei den mit Mannitol, Trehalose und Lactitol MC konservierten Proben auf. Folgeuntersuchungen und die Weiterentwicklung der Auswertungsmethoden mittels Computertomographie wären wünschenswert, um das Konservierungsmittel in der Holzstruktur differenzierter darzustellen.

Die mikroskopische Untersuchung der gefriergetrockneten Teilproben von dem stark abgebauten Objekt #1 im REM dokumentiert eine offene und poröse Struktur. Mit den angewendeten Methoden konnten die konservierten Strukturen unterschieden werden, jedoch wären hier weiterführende mikroskopische Untersuchungen wünschenswert.

Tabelle 32: Zustand der Proben nach der Konservierung.

Untersuchungsmethode			3D Scan		RCT				REM
			ASE [Vol%]		Kollaps/Deformationen		Risse		Kollaps
Objekt			#1	#2	#1	#2	#1	#2	#1
Lösung	Konservierungsmittel	c [%]							
#0	ohne	0	0	0	x	x	x	-	x
#1	PEG 2000	20	98	55	-	-	-	-	-
#2	PEG 4000	20	100	56	-	-	-	-	-
#3	PEG 4000/PEG 400	20/5	102	73	-	-	-	-	-
#4	PEG 4000/PEG 400	20/10	99	79	x	-	-	-	-
#5	PEG 4000/PEG 400	20/20	100	100	x	-	-	-	-
#6	D-Mannitol	10	91	83	-	-	x	-	-
#7	Trehalose	20	90	53	-	-	x	-	-
#8	Saccharose	20	89	76	-	-	-	-	x
#9	Lactitol MC	20	95	100	-	-	x	-	-

9 Schlussbetrachtung

Der größte Nachteil der heute in vielen Restaurierungslabors bei der Konservierung standardmäßig verwendeten Gefriertrocknungsmethode sind die damit verbundenen Kosten sowie der Zeitaufwand, was durch die Verwendung des geeigneten Konservierungsmittels vorgegeben ist. Das Ziel des Projektes war die Bestimmung der Rahmenbedingungen für die Anwendung der bei der Gefriertrocknungsmethode in Frage kommenden Konservierungsmittellösungen. Dafür wurden ihre primären und sekundären Eigenschaften bestimmt. Der Fokus der Untersuchung lag auf der Definition der physikochemischen Eigenschaften der Konservierungsmittel und der damit verbundenen kritischen Temperatur. Die physikochemischen Eigenschaften der hier getesteten Materialien geben Hinweise auf ihre Effizienz bei der Gefriertrocknung. Bei amorphen Stoffen ist die Feuchtigkeit während der Gefriertrocknung schwieriger zu entfernen. Sie sind für die Gefriertrocknung von organischen Feuchtbodenfunden ungeeignet, da die Trocknungsdauer erhöht wird.

Bei den Untersuchungen wurden Methoden wie die thermische Analyse, die differentielle Kalorimetrie und die Gefriertrocknungsmikroskopie einander gegenübergestellt. Eine Erweiterung der Methoden der Konservierungswissenschaften stellt der in dieser Arbeit untersuchte Einsatz des Gefriertrocknungsmikroskops dar. Demnach ist es ein sehr aussagekräftiges Instrument, um die Rahmenbedingungen für eine Gefriertrocknung zu bestimmen. Erstmals konnten hierdurch die Trocknungseigenschaften der Konservierungsmittel visualisiert werden. Bei der Gefriertrocknungsmikroskopie werden die kritischen Temperaturen durch das im Versuchsprotokoll definierte Aufwärmen während des Gefriertrocknungsprozesses bestimmt. Dadurch wird die Übertragung der Daten auf die Praxis der Gefriertrocknung vereinfacht. Zudem können die während des Prozesses erhobenen Bilddaten zur Bestimmung der Trocknungseigenschaften ausgewertet werden.

Anhand der Bestimmung der kritischen Temperatur kann die energieaufwändige Prozessführung während einer Gefriertrocknung verbessert werden. Durch die Anpassung der Prozess Temperatur an die Produkttemperatur ist der Trocknungsprozess schneller und benötigt weniger Energie (Jensen, im Druck).

Mit praktischen Tests an den archäologischen Proben wurde die Schrumpfung mittels 3D-Laserscanning untersucht. Die Messung und Darstellung der volumenbezogenen Schrumpfung der Probekörper ist ein objektives und vorteilhaftes Hilfsmittel, und die Darstellung der Ergebnisse ist sehr anschaulich. Der Nachteil der Methode ist, dass Fehlstellen wie Risse in der Oberfläche bei der Beurteilung der volumenbezogenen Messdaten nicht herausgerechnet und dadurch nicht berücksichtigt werden.

Die Analyse der Holzstruktur mit der Computertomographie dokumentiert die Wirkungsweise der Konservierungsmittel in einer stark abgebauten Holzstruktur. Die Untersuchung mit Computertomographie hat viele Vorteile: Zellkollaps und Risse können visualisiert werden. Um das Potential dieser zerstörungsfreien Analyse besser zu nutzen, muss die Aufbereitung der Messdaten weiterentwickelt werden. Präzisere Bilder zur Verteilung des Konservierungsmittels würden mehr

Informationen über die Konservierungsmethode und den Zustand eines archäologischen Fundes liefern. Damit könnten Kriterien für eine präventive Konservierung formuliert und mechanische Schäden an archäologischen Funden verhindert werden.

Die Mikrostruktur der konservierten Holzproben wurde mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Weiterführende Studien bei der Analyse der Mikrostruktur von archäologischen Nassfunden sollten etabliert werden, um die Verteilung der Konservierungsmittel und ihrer Wirkungsweise zu klären. Empfohlen werden Anfärbereaktionen in der konservierten Holzstruktur, bspw. Bilz u.a. (1999: 249-252). Damit könnten die Anlagerung, Eindringtiefe und die Wirkungsweise der Konservierungsmittel noch besser verglichen werden.

Anhand der umfassenden Untersuchung wurde deutlich, dass nur wenige der untersuchten Konservierungsmittel die Kriterien erfüllen, die für die Anwendung der Gefriertrocknung Voraussetzung sind (Tabelle 33). Einige Anforderungen an ein Konservierungsmittel widersprechen einander: Zum einen waren die kritischen Temperaturen zu niedrig; die Formstabilität der Proben konnte während bzw. nach der Gefriertrocknung nicht gewährleistet werden und andererseits war das am Objekt erzielte Ergebnis wie Schrumpfung, Kollaps, mangelnde Kohäsion oder Risse nicht vertretbar. Dennoch konnte hier ein umfassendes Protokoll zur Untersuchung von Konservierungsmitteln für die Nassholzkonservierung weiterentwickelt und angewendet werden. Um die Qualität der Konservierungsverfahren zu analysieren, stellt die 3D-CT der Proben eine sehr vielversprechende Untersuchungsmethode dar.

Die Analysen haben bestätigt, dass zu dem in der restauratorischen Praxis derzeit weit verbreiteten PEG keine Alternative existiert. Mannitol ist sehr vielversprechend, aber im Falle des der Konservierung stark abgebauten Probekörpers wiesen diese eine nicht ausreichende Festigung und zudem Risse in der Struktur auf. Versuche mit höheren Konzentrationen der Konservierungsmittel, anderen Holzarten und verschiedenen Abbaugraden wäre sehr wünschenswert. Im vorliegenden Projekt wurde eine Methodik erarbeitet, die es erlaubt, potentielle Konservierungsmittel vorab systematisch auf ihre Tauglichkeit zu untersuchen. Demzufolge könnten vielversprechende Konservierungsmittel wie Chitosan, Alginate (Walsh u.a. im Druck) und Sucralose (Kennedy/Pennington 2014: 195) weiter getestet werden.

Angesichts der Größe der Objekte, ihrer Materialinhomogenität sowie des großen technischen Aufwands und der hohen Energiekosten der Gefriertrocknung werden an die Konservierung von archäologischem Nassholz hohe Anforderungen gestellt. Nicht nur die aktive Konservierung nach ihrer Bergung, sondern auch die präventive Konservierung der Funde trägt maßgeblich zu deren Erhalt bei. Eindrucksvolle Arbeiten im Rahmen des Monitorings in Ausstellungen zeigt sich dies bei den prominenten Objekten wie den Osebergfunden, der Bremer Kogge, der Vasa oder der Mary Rose. Die Bewahrung des archäologischen organischen Fundmaterials bleibt eine große gesellschaftliche Herausforderung.

Tabelle 33: Zusammenfassung der Eigenschaften der Konservierungsmittel.

	Kriterien	PEG 2000	PEG 4000	PEG 400	Saccharose	D-Mannitol	Lactitol MC	Trehalose	Klucel EF	Luviskol K30
primäre Eigenschaften	pH-Wert in wässriger Lösung (20% bzw. *10% m/m)	6,33	5,99	5,4	6,16	5,41*	5,96	4,44	6,19*	3,58
	Oberflächenspannung wässrige Lösung [mN/m] (20% bzw. *10% m/m)	74,5	74,08	74,46	74,69	76,21	73,34	76,43	n.b.	54,46
	Quellung in % nach Imprägnierung und Lufttrocknung	5	5	9	5	3	6	1	1	-1
	Sorption in % nach Imprägnierung und Lufttrocknung	12	16	24	24	13	25	23	6	13
	kritische Temperatur in °C in wässriger Lösung (20% bzw. *10% m/m)	-18,5	-16,2	n.b.	-29,4	-1,4	-32,4	-28,6	n.b.	-20,9
sek. Eigenschaften	Formstabilität	+	+	-	-	+	-	-	+	-
	Kristallstruktur	kristallin	kristallin	amorph	amorph	kristallin	amorph	amorph	amorph	amorph
	Morphologie	porös	porös	n.b.	kompakt	porös	kompakt	kompakt	teilw.porös	teilw.porös
	Wasseraufnahme bei 73% RH in %	4	2	42	0	0	0	1	9	31
	Langzeittest	unverändert	unverändert	n.b.	unverändert	unverändert	unverändert	unverändert	unverändert	unverändert
	Hitzetest	kollabiert	kollabiert	kollabiert	kollabiert	noch fest	kollabiert	kollabiert	kollabiert	kollabiert
praktische Anwendung	ASE in % (leicht abgebautes Holz)	55	56	n.b.	76	83	59	54	n.b.	n.b.
	ASE in % (stark abgebautes Holz)	98	100	n.b.	89	91	95	90	n.b.	n.b.
	Kollaps/Risse in der Struktur der stark abgebauten, konservierten Holzproben (R-CT Analyse)	-	-	n.b.	-	x	x	x	n.b.	n.b.

10 Literaturverzeichnis

- Almkvist 2008
G. Almkvist, The chemistry of the Vasa. Iron, acids and degradation. Dissertation. Swedish University of Agricultural Sciences Uppsala (2008).
- Almkvist/Pearson 2006
G. Almkvist/I. Pearson, Extraction of iron compounds from wood from the Vasa. *Holzforschung* 60, 6, 2006, 678-684.
- Altmann 1894
R. Altmann, *Die Elementarorganismen*. ²(Leipzig 1894).
- Ambrose 1990
W.R. Ambrose, Application of freeze-drying to archaeological wood. In: R.M. Rowell/R.J. Barbour (Hrsg.) *Archaeological wood: properties, chemistry and preservation. Advances in chemistry* 225. American Chemical Society (Washington 1990) 235-261.
- Amin u.a. 2004
K. Amin/R.-M. Dannfelser/J. Zielinski/B. Wang, Lyophilisation of polyethylene glycol mixtures. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 93, 9, 2004, 2244-2249.
- Arens 2010
D. Arens, *Der deutsche Wald*. (Köln 2010).
- Atkins/de Paula 2008
P.W. Atkins/J. de Paula, *Kurzlehrbuch Physikalische Chemie*. ⁴(Weinheim 2008).
- Babiński 2007
L. Babiński, Influence of pre-treatment on shrinkage of freeze-dried archaeological oak-wood. In: *Acta Scientiarum Polonorum Silvarum Colendarum Ratio et Industria Lignaria*, 6, 4, 2007, 3-12.
- Bade 2008
R. Bade, Korrodiert Eisen in Lactitol? Zur Konservierung von Nassholz-Eisen-Kompositobjekten. (Saarbrücken 2008).
- Beirowski/Gieseler 2008
J. Beirowski/H. Gieseler, Application of DSC and MDSC in the development of freeze-dried pharmaceuticals. In: *European Pharmaceutical Review* 6, 2008, 63-70.
- Bill u.a. 2012
J. Bill/K. S. Dalen/A. Daly/Ø. Johnsen, DendroCT. Dendrochronology without damage. *Dendrochronologia* 30, 2012, 223-230.
- Bill/Mühlethaler 1979
J. Bill/B. Mühlethaler, Zum Aufbau und zur Entwicklung der Holzkonservierung. *Zeitschrift für Schweizerische Archäologie und Kunstgeschichte* 36, 2, 1979, 99-102.
- Billamboz 2009
A. Billamboz, Jahrringuntersuchung in der Siedlung Forschner und weiteren bronze- und metallzeitlichen Feuchtbodensiedlungen Südwestdeutschlands. Aussagen der angewandten Dendrochronologie in der Feuchtbodenarchäologie. In: *Die früh- und mittelbronzezeitliche Siedlung Forschner im Federseemoor. Befunde und Dendrochronologie. Siedlungsarchäologie im Alpenvorland XI. Forschungen und Berichte der Vor- und Frühgeschichte. Landesamt für Denkmalpflege im Regierungspräsidium Stuttgart* (Esslingen 2009) 249-253.

- Bilz u.a. 1999 M. Bilz/T.Grant/G.S. Young, Treating waterlogged basketry: a study of polyethylene glycol penetration into the inner bark of western red cedar. In: C. Bonnot-Diconne/X. Hiron/K. Tran/P. Hoffmann (Hrsg.) *Proceedings of the 7th ICOM-Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference*. 1998, ICOM Committee for Conservation, Working Group on Wet Organic Archaeological Materials (Grenoble 1999) 249-253.
- Björndal u.a. 1999 C. G. Björndal/T. Nilsson/G. Daniel, Microbial decay of waterlogged archaeological wood found in Sweden. *International Biodeterioration/Biodegradation* 43, 1999, 63-73
- Björndal u.a. 2000 C. G. Björndal/G. Daniel/T. Nilsson, Depth of burial, an important factor in controlling bacterial decay of waterlogged archaeological poles. *International Biodeterioration/Biodegradation* 45, 2000, 15-26
- Björndal/Nilsson 2002 C. G. Björndal/T. Nilsson, Waterlogged archaeological wood. A substrate for white rot fungi during drainage of wetlands. 50, *International Biodeterioration/Biodegradation* 2002, 17-23
- Blanchette 2000 R. A. Blanchette, A review of microbial deterioration found in archaeological wood from different environments 46, *International Biodeterioration/Biodegradation* 2000, 189-204
- Bleicher 2008 N. Bleicher, An easy low-budget method to produce thin-sections of heavily decayed archaeological wood. *Dendrochronologia* 26, 2008, 9-11.
- Bleicher 2009 N. Bleicher, Altes Holz in neuem Licht. Archäologische und dendrochronologische Untersuchungen an spätneolithischen Feuchtbodensiedlungen Oberschwabens. *Materialhefte zur Archäologie in Baden-Württemberg* 83 (Stuttgart 2009).
- Bleicher 2013 N. Bleicher, Der richtige Weg: André Billamboz und die frühe archäologische Dendrochronologie. In: N. Bleicher, H. Schlichtherle, P. Gassmann, N. Martinelli, (Hrsg.) *Dendrochronologie, -typologie, -ökologie*. Festschrift für André Billamboz zum 65. Geburtstag (Freiburg 2013) 27-34.
- Bojesen Koefoed u.a. 1999 I. Bojesen Koefoed/A.C. Helms/P. Jensen/J.B. Jensen/A. Hjelm Pedersen/K. Strætkvern, Compression strength of frozen and freeze-dried aqueous PEG solutions. In: C. Bonnot-Diconne/X.Hiron/K.Tran/P. Hoffmann (Hrsg.), *Proceedings of the 7th ICOM-Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference* 1998, ICOM Committee for Conservation, Working Group on Wet Organic Archaeological Materials (Grenoble 1999) 110-115.
- Bosshard 1984 H. H. Bosshard, *Zur Biologie, Physik und Chemie des Holzes*, II²(Basel 1984).
- Botez u.a. 2003 C. E. Botez/P.W. Stephens/C. Nunes/R. Suryanarayanan, Crystal structure of anhydrous δ -D-Mannitol. *Powder Diffraction* 18, 3, 2003, 214-218.

- Botfeldt/Petersen im Druck K. Botfeldt/M.B. Petersen, The international comparative wood treatment study WOAM Freemantle 1987 – Trondheim 2012. In: Proceedings of the 13th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Florence 2016, im Druck.
- Braovac/Kutzke 2012 S. Braovac/H. Kutzke, Past conservation treatments and their consequences: the Oseberg find as a case study. In: K. Strætkvern/E. Williams (Hrsg.). Proceedings of the 11th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Greenville 2010. ICOM Committee for Conservation. Working Group on Wet Organic Archaeological Materials (Lulu.com 2012) 481-495.
- Brather 2009 S. Brather, Zur Anwendung von Dichteangaben bei der Bestimmung der PEG Tränkkonzentration mit dem PEGCON-Computerprogramm. Restaurierung und Archäologie 2, 2009, 91-97.
- Brather u.a. im Druck S. Brather/P. Hoffmann/K. Strætkvern, The conservation of wet wood with Lactitol MC in Quatna, Syria. In: Proceedings of the 13th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Florence 2016. ICOM Committee for Conservation. Working Group on Wet Organic Archaeological Materials, im Druck.
- Brysaert 1999 A. Brysaert, Conservation problems and decisions involved in the treatment of a waterlogged "Sickle" from Shinewater Park-Eastbourne (UK). In: C. Bonnot-Diconne/X. Hiron/K. Tran/ P. Hoffmann (Hrsg.), Proceedings of the 7th ICOM-Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference 1998, ICOM Committee for Conservation, Working Group on Wet Organic Archaeological Materials (Grenoble 1999) 173-178.
- Bugani u.a. 2008 S. Bugani/P. Cloetens/M P. Colombini/G. Giachi/K. Janssens/F. Modugno/L. Morselli/E. Van de Castele, Evaluation of conservation treatments for archaeological waterlogged wooden artifacts. In: 9th International Conference on NDT of Art, Jerusalem (2008) 1-6.
- Burke/Lindow 1990 M.J.Burke/S.E. Lindow, Surface properties and size of the ice nucleation site in ice nucleation active bacteria: Theoretical considerations. Cryobiology, 27, 1990, 80-84.
- Christensen 1951 B.B. Christensen, Om Konservering af Mosefundne Traegenstande. Aarbøger for nordisk oldkyndighed og historie (Copenhagen 1951) 22-62.
- Christensen 1970 B.B. Christensen, The conservation of waterlogged wood in the National Museum of Denmark. Nationalmuseet Denmark (Copenhagen 1970).
- Christensen u.a. 2006 M. Christensen/M. Frosch/P. Jensen/U. Schnell/Y. Shashoua/O.F. Nielsen Waterlogged archaeological wood-chemical changes by conservation and degradation. In: Journal of Raman Spectroscopy 37, 2006, 1171-1178.

- Christensen 2013
M. Christensen, Developing new consolidants for archaeological wood. Dissertation. Department of Chemistry Faculty of Mathematics and Natural Sciences and Museum of Cultural History University of Oslo (2013).
- Christensen u.a. 2015
M. Christensen/E. Larnøy/H. Kutzke/ F.K. Hansen, Treatment of waterlogged archaeological wood using chitosan- and modified chitosan solutions. Part I Chemical Compatibility and Microstructure, *Journal of the American Institute for Conservation* 54, 1, 2015, 3-13.
- Clariant o.J.
Clariant o.J., Polyalkylene/polyethylene glycols. Product Information Clariant GmbH.
- Cook/Grattan 1984
C. Cook/D.W. Grattan, A practical comparative study of treatments for waterlogged wood; Part III, Pre-treatment solutions for freeze-drying. In: *Proceedings of the 2nd ICOM Waterlogged Wood Working Group Meeting, (Grenoble 1984)* 219-240.
- Cook/Grattan 1991
C. Cook/D. W. Grattan, A method of calculating the concentration of PEG for freeze-drying waterlogged wood. In: P. Hoffmann (Hrsg.), *Proceedings of the 4th ICOM-Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference. ICOM Committee for Conservation, Working Group on Wet Organic Archaeological Materials (Bremerhaven 1991)* 239-252.
- Cortes/Caekenberghe 1997
F.V. Cortes/D. Van Caekenberghe, Freeze-drying. Past, present and future. In: *Ann. Med. Milit. Belg.*, 11, 1, 1997, 10-13.
- Cronyn 1990
J.M. Cronyn, *The elements of archaeological conservation.* Routledge (London 1990).
- Čufar 2008
K. Čufar/J. Gričar/M. Zupančič/G. Koch/U. Schmitt, Anatomy, cell wall structure and topochemistry of waterlogged archaeological wood aged 5200 and 4500 years. *International Association of Wood Anatomists Journal*, 29, 1, 2008, 55-68.
- D'Ans/Lax 1998
J. D'Ans/E. Lax, Elemente, anorganische Verbindungen und Materialien, Mineralien. In: R. Blachnik (Hrsg.), *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*⁴ 3 (Berlin, Heidelberg, New York [u.a.] 1998). Tabelle 4.2.6.1.2.2
- Davies 1966
J.D. Davies, Thermal Analysis in Freezing and Freeze-Drying. In: Louis Rey (Hrsg.), *Advances in Freeze-Drying.* Hermann (Paris 1966) 9-20.
- De Jong 1980
J. De Jong, PEG determination in impregnated wood. In: *ICOM-CC Working group on Waterlogged Wood. Newsletter* 4, 1980, 3-5.
- Derossi u.a. 2009
D. Derossi/S. Favretto/M. Fioravanti/L. Mancini/L. Rigon/N. Sodini/G. Tromba/F. Zanini, Synchrotron radiation microtomography: A non-invasive tool for the characterization of archaeological wood. In: L. Uzielli (Hrsg.), *Wood Science for Conservation of Cultural Heritage.* Firenze University Press (2009) 34-39.

- Devi u.a. 2007 S. Devi/D.R. Williams/Y.Y. Heng, Crystallisation behaviour of D-mannitol as a function of temperature and relative humidity. In: ISIC 18, 2007, <http://www.aidic.it/isic18/webpapers/177Devi.pdf>.
- Diesen/Storch 1992 C. Diesen/P.S. Storch, A simple method for the freeze-drying of archaeological leather: Experiments and suggestions for further research, *Leather Conservation News* 7, 2, 1992, 9-17.
- Dumkow/Preuß 1990 M. Dumkow/H.Preuß, Konservierung von Nassholz mit Rübenzucker. *Arbeitsblätter für Restauratoren*, Heft 1, Gruppe 8, 1990, 186-192.
- Ebert 1977 H. Ebert, Zur Feuchtholzkonservierung. *Arbeitsblätter für Restauratoren*, Heft 1, Gruppe 8, 1977, 78-80.
- Elding 2012 L.I. Elding, Vasa. Recent preservation research. In: K. Strætkvern/E. Williams (Hrsg.), *Proceedings of the 11th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Greenville 2010*. ICOM Committee for Conservation. Working Group on Wet Organic Archaeological Materials (Lulu.com 2012) 371-382.
- Elmer 1973 J.T. Elmer, Gefriertrocknung neolithischer Gewebe und Geflechte, *Arbeitsblätter für Restauratoren* Heft 1, Gruppe 10, 1973, 17-22.
- Elmer 1979 J.Th. Elmer, Die Gefriertrocknungsmethode. In: *Zeitschrift für Schweizerische Archäologie und Kunstgeschichte* 36, 2, 1979, 131-133.
- Feldtkeller 1989 A. Feldtkeller, Zur Festigung vorgeschichtlicher Textilfunde. *Arbeitsblätter für Restauratoren*, Heft 2, Gruppe 10, 1989, 130-133.
- Feller/Wilt 1990 R.L. Feller/M. Wilt, Evaluation of cellulose ethers for conservation. *Research in conservation*,² 3, J. Paul Getty Trust (1990).
- Fengel/Wegener 1984 D. Fengel/G. Wegener, *Wood. Chemistry, ultrastructure and reaction*. (Berlin 1984).
- Florian 1987 M.-L. Florian, Degradation of organic materials other than wood. In: *Conservation of marine archaeological objects* (Cornwall 1987) 21-54.
- Fors 2008 Y. Fors, Sulfur-related conservation concerns for marine archaeological wood. The origin, speciation and distribution of accumulated sulfur with some remedies for the Vasa. Dissertation. Department of Physical, Inorganic and Structural Chemistry, Stockholm University (2008).
- Fujita/Harada 2001 M. Fujita/H. Harada, Ultrastructure and formation of wood cell wall. In: D.N.-S. Hon/N. Shiraishi, *Wood and Cellulosic Chemistry* (New York 2001) 1-50.

- Geymayer u.a. 1991 P. Geymayer/B. Glass/E. Leidl, Oxidative degradation of polyethyleneglycols. In: P. Hoffmann (Hrsg.), Proceedings of the 4th ICOM-Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference. ICOM Committee for Conservation, Working Group on Wet Organic Archaeological Materials (Bremerhaven 1991) 83-89.
- Giachi u.a. 2010 G. Giachi/C. Capretti/N. Macchioni/B.Pizzo/D.D. Donato, A methodical approach in the evaluation of the efficiency of treatments for the dimensional stabilisation of waterlogged archaeological wood. *Journal of Cultural Heritage* 11, 2010, 91-101.
- Gieseler 2004 H. Gieseler, Product morphology and drying behavior delineated by a new freeze-drying microbalance. Dissertation Universität Erlangen- Nürnberg (2004).
- Glastrup 1996 J. Glastrup, Degradation of PEG. A study of the reaction mechanism in a model molecule: Tetraethylene glycol. *Polymer Degradation and Stability* 52, 1996, 217-222.
- Glastrup 1997 J. Glastrup, Degradation of PEG. A review. In: P. Hoffmann/T. Daley/T. Grant/J. A. Spriggs (Hrsg.), Proceedings of the 6th ICOM Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, York 1996, ICOM Committee for Conservation. Working Group on Wet Organic Archaeological Materials (Bremerhaven 1997) 377-383.
- Goedecker-Ciolek 1994 R. Goedecker-Ciolek, Konservierung der Beifunde einer Gletschermumie vom Ende der Steinzeit, I, Bekleidung. *Arbeitsblätter für Restauratoren*, Heft 1, Gruppe 9, 1994, 105-127.
- Grabner u.a. 2009 M. Grabner/D. Salaberger/T. Okochi, The need of high resolution μ -X-ray CT in dendrochronology and in wood identification. In: Proceedings of the 6th International Symposium on Image and Signal Processing and Analysis. IEEE (2009) 349-352.
- Grattan 1987 D.W. Grattan, Waterlogged wood. In: C. Pearson (Hrsg), Conservation of marine archaeological objects (Cornwall 1987) 55-67.
- Grattan/Clark 1987 D.W. Grattan/R.W. Clark, Conservation of waterlogged wood. In: C. Pearson (Hrsg), Conservation of Marine Archaeological Objects (Cornwall 1987) 164-206.
- Grimm/Gothier 1999 W. Grimm/D. Gothier, Stabilität. In: C.D. Herzfeld/J. Kreuzer (Hrsg.) Grundlagen der Arzneiformenlehre. Galenik 2 (Berlin-Heidelberg 1999) 535-562.
- Grattan/Maccawley 1978 D.W.Grattan/J.C. Maccawley The potential of the Canadian winter climate for the freeze-drying of degraded waterlogged wood. *Studies in Conservation* 23, 1978, 157-167.

- Guyon/Meunier-Salinas im Druck M. Guyon/L. Meunier-Salinas, Shipwreck LSG4: interdisciplinarity to increase and renew knowledge. In: Proceedings of the 13th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Florence 2016. ICOM Committee for Conservation. Working Group on Wet Organic Archaeological Materials, im Druck.
- Haas 1985 A. Haas, Neue Entwicklungen bei der Naßholzkonservierung mit Melamin-Formaldehyd-Kondensaten. Arbeitsblätter für Restauratoren, Heft 1, Gruppe 8, 1985, 122-127.
- Hallet 1966 J. Hallet, Nucleation and growth of ice crystals. In: L. Rey (Hrsg.), Advances in Freeze-Drying, Herman, (Paris 1966) 21-38.
- Hancea u.a. 2012 K. Haneca/K. Deforce/M.N. Boone/D. Van Loo/M. Dierick/J. Van Acker/J. Van den Bulcke, X-ray sub-micron tomography as a tool for the study of archaeological wood preserved through the corrosion of metal objects. Archaeometry, 54, 2012, 893-905.
- Harreus u.a. 2011 A.L. Harreus/R. Backers/J.O. Eichler/R. Feuerhake/C. Jäkel/U. Mahn/R. Pinkos/R. Vogelsang, 2-Pyrroliodone. In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH/Co. KGaA, (Weinheim 2011) 1-7.
- Hawley 1931 L.F. Hawley, Wood-liquid relations. Technical Bulletin 248, United States Department of Agriculture Washington DC, 1931, 1-34.
- Hemminger/Cammenga 1989 W.F. Hemminger/H. K. Cammenga, Methoden der thermischen Analyse. (Berlin, Heidelberg 1989).
- Her/Nail 1994 L.-M. Her/S.L. Nail, Measurement of the glass transition temperatures of freeze-concentrated solutes by Differential Scanning Calorimetry. Pharmaceutical Research 11, 1 (1994) 54-59.
- Höhne u.a. 1996 G.W.H. Höhne/W. Hemminger/H.-J. Flammersheim, Differential Scanning Calorimetry. An introduction for practitioners. (Berlin, Heidelberg 1996).
- Hoffmann 1986 P. Hoffmann, On the stabilization of waterlogged oakwood with PEG. II. Designing a two-step treatment for multiquality timbers. Studies in Conservation 31, 1986, 103-113.
- Hoffmann u.a. 1991 P. Hoffmann/R. Riens/D. Eckstein, Zur Gefriertrocknung schwer zu konservierender Naßhölzer. Arbeitsblätter für Restauratoren, Heft 1, Gruppe 8, 1991, 139-205.
- Hoffmann 1996 P. Hoffmann, Zur Naßholzkonservierung mit Zucker am Deutschen Schiffahrtsmuseum - Eine Bilanz. Arbeitsblätter für Restauratoren, Heft 1, Gruppe 8, 1996, 231-240.
- Hoffmann 2013 P. Hoffmann, Conservation of archaeological ships and boats. (London, Bremerhaven 2013).

- Hoffmann/Jones 1990 P. Hoffmann/M.A. Jones, Structure and degradation process for waterlogged archaeological wood. In: R.M. Rowell/R.J. Barbour (Hrsg.) *Archaeological wood: properties, chemistry and preservation*. *Advances in chemistry* 225. American Chemical Society (Washington 1990) 35-65.
- Horie 1987 C. V. Horie, *Materials for conservation. Organic consolidants, adhesives and coatings*. (Oxford 1987).
- <http://www.cci-icc.gc.ca/tools-outils/pegcon/index-eng.aspx> (27.7.2013).
- <http://www.denkmalpflege-bw.de/> (30.07.2017).
- <http://www.erosion-und-denkmalschutz-bodensee-zuerichsee.eu/projekt.html> (03.12.2016).
- <http://www.gestis.de> (10.08.2017)
- <http://www.gom.com/de/3d-software/gom-systemsoftware/atos-professionalhtml> (10.08.2016).
- <http://www.rgzm.de/kur/> (10.08.2016).
- <http://www.unesco-weltkulturerbe-pfahlbauten.de/welterbe-pfahlbauten/baden-wuerttemberg/sipplingen-osthafen.html> (10.04.2014).
- Hug 2005 B. Hug, From excavation site to laboratory. In: *Incotri di restauro*, 4, Intrecci vegetali e fibre tessili da ambiente umido *Analisi Conservazione e Restauro*, 28. - 30. Mai 2003. Trento, Giunta della Provincia Autonoma di Trento Soprintendenza per i Beni Archeologici (2005) 127–137.
- Huisman u.a. 2008a D.J. Huisman/M.R. Manders/E.I. Kretschmar/R.K.W.M. Klaassen/N. Lamersdorf, Burial conditions and wood degradation at archaeological sites in the Netherlands. *International Biodeterioration/Biodegradation* 61, 2008a, 33-44.
- Huisman u.a. 2008b D.J. Huisman/E.I. Kretschmar/N. Lamersdorf, Characterising physicochemical sediment conditions at selected bacterial decayed wooden pile foundation sites in the Netherlands, Germany and Italy. *International Biodeterioration/Biodegradation* 61, 2008b, 117-125.
- Imazu u.a. 2016 S. Imazu/K. Itoh/A. Morgos, The rapid Trehalose conservation method for archaeological waterlogged wood and lacquerware. In: T. Grant/C. Cook (Hrsg.), *Proceedings of the 12th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Istanbul 2013*. ICOM Committee for Conservation. Working Group on Wet Organic Archaeological Materials (Lulu.com 2016) 110-117.
- Imazu u.a. im Druck S. Imazu/T. Itoh/K. Aizawa/A. Morgos, The pre-conservation issues of the conservation of the wrecked ships and remains of the Mongol fleet from 1281. In: *Proceedings of the 13th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Florence 2016*. ICOM Committee for Conservation. Working Group on Wet Organic Archaeological Materials, im Druck.

- Imazu/Morgós 1997
S. Imazu/A. Morgós, Conserving waterlogged wood using sugar alcohols and comparison the effectiveness of Lactitol MC, Saccharose and PEG 4000 treatment. In: P. Hoffmann/T. Daley/T. Grant/J. A. Spriggs (Hrsg.), Proceedings of the 6th ICOM Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, York 1996, ICOM Committee for Conservation. Working Group on Wet Organic Archaeological Materials (Bremerhaven 1997) 235-255.
- Imazu/Morgós 1999
S. Imazu/A. Morgós, Lactiol conservation of a 6 m long waterlogged timber coffin. In: C. Bonnot-Diconne/X. Hiron/K. Tran/P. Hoffmann (Hrsg.) *Proceedings of the 7th ICOM-Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference*. 1998, ICOM Committee for Conservation, Working Group on Wet Organic Archaeological Materials (Grenoble 1999) 210-214.
- Imazu/Morgós 2002
S. Imazu/A. Morgós, An improvement on the Lactitol MC conservation method used for the conservation of archaeological waterlogged wood (The conservation method using Lactitol MC and Trehalose mixture). In: P. Hoffmann/J.A. Spriggs/T. Grant/C. Cook/A. Recht (Hrsg.). Proceedings of the 8th ICOM Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Stockholm 2001, ICOM Committee for Conservation. Working Group on Wet Organic Archaeological Materials, (Bremerhaven 2002) 413-428.
- Jablonski 2002
P. Jablonski, Kalorimetrische Untersuchungen des Systems PEG/Wasser. Dissertation. Fakultät für Naturwissenschaften der Gerhard-Mercator-Universität - Gesamthochschule Duisburg (2002).
- Jennings 1999
T.A. Jennings, Lyophilization. Introduction and Basic Principles. Interpharm Press Denver Colorado (1999).
- Jensen im Druck
J.B. Jensen, Vacuum freeze-drying managed by the object temperature. In: Proceedings of the 13th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Florence 2016. ICOM Committee for Conservation. Working Group on Wet Organic Archaeological Materials, im Druck.
- Jensen/Gregory 2006
P. Jensen/D. J. Gregory, Selected physical parameters to characterize the state of preservation of waterlogged archaeological wood: A practical guide for their determination. *Journal of Archaeological Science* 33, 2006, 551-559.
- Jensen/Jensen 2006
P. Jensen/J.B. Jensen, Dynamic model for vacuum freeze-drying of waterlogged archaeological wooden artefacts. *Journal of cultural heritage* 7, 3, 2006, 156-165.
- Jensen/Pedersen 2016
P. Jensen/N.B. Pedersen, Examination of D-Mannitol as an impregnation agent for heavily degraded waterlogged Wood. In: T. Grant/C. Cook (Hrsg.), Proceedings of the 12th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Istanbul 2013. ICOM Committee for Conservation. Working Group on Wet Organic Archaeological Materials (Lulu.com 2016) 118-125.
- Jensen/Schnell 2005
P. Jensen/U. Schnell, The implications of using low molecular weight PEG for impregnation of waterlogged archaeological wood prior to freeze-drying. In: P. Hoffmann/K. Strætkvern/J.

- A. Spriggs/D. Gregory (Hrsg.), Proceedings of the 9th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Copenhagen 2004, ICOM Committee for Conservation. Working Group on Wet Organic Archaeological Materials (Bremerhaven 2005) 279-310.
- Jensen u.a. 1994
Jensen, P./I. Bojesen-Koefoed/I. Meyer/K. Strætkvern, Freeze-drying from water. In: P. Hoffmann (Hrsg.), Proceedings of the 5th ICOM Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Portland 1993. ICOM Committee for Conservation. Working Group on Wet Organic Archaeological Materials (Bremerhaven 1994) 253-285.
- Jensen u.a. 2002
P. Jensen/G. Jørgensen/U. Schnell, Dynamic LV-SEM analyses of freeze drying processes for waterlogged wood. In: P. Hoffmann/J.A. Spriggs/T. Grant/C. Cook/A. Recht (Hrsg.). Proceedings of the 8th ICOM Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Stockholm 2001, ICOM Committee for Conservation. Working Group on Wet Organic Archaeological Materials (Bremerhaven 2002) 319-333.
- Jensen u.a. 2009
L.R. Jensen/J. van Lanschot/K. Botfeldt/J.B. Jensen/A.H. Petersen/K. Strætkvern, On treatments for swelling of dried-up waterlogged archaeological wood. In: K. Strætkvern/D.J. Huisman (Hrsg.), Proceedings of the 10th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Amsterdam 2007. Amersfoort: Rijksdienst voor Archeologie Cultuurlandschap en Monumenten. Nederlandse archeologische rapporten (NAR) 37, 2009, 639-652.
- Jensen u.a. 2009
P. Jensen/K. Strætkvern/U. Schnell/J. B. Jensen, Technical specifications for equipment for vacuum freeze-drying of PEG impregnated waterlogged organic materials. In: K. Strætkvern/D.J. Huisman (Hrsg.), Proceedings of the 10th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Amsterdam 2007. Amersfoort: Rijksdienst voor Archeologie Cultuurlandschap en Monumenten. Nederlandse archeologische rapporten (NAR) 37, 2009, 417-438.
- Jensen u.a. 2011
P. Jensen/A.H. Petersen/K. Strætkvern, From the Skuldelev to the Roskilde ships. 50 years of shipwreck conservation at the National Museum of Denmark. In: M. Ek (Hrsg.), Proceedings of the Shipwrecks 2011 conference. 18.-21. October 2011, Stockholm (2011) 20-27.
- Jensen u.a. 2012
P. Jensen/A.C. Helms/M. Christensen, Evaluating long-term stability of waterlogged archaeological wooden objects through determination of moisture sorption isotherms and conductance in conserved objects and impregnation agents. In: K. Strætkvern/E. Williams (Hrsg.). Proceedings of the 11th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Greenville 2010. ICOM Committee for Conservation. Working Group on Wet Organic Archaeological Materials (Lulu.com 2012) 371-382.

- Jensen u.a. 2012 P. Jensen/K. Strætkvern/K. V. Christensen/D. Bak/U. Schnell, Keratin as a bulking and stabilization agent for collapsible waterlogged archaeological wood. In: K. Strætkvern/E. Williams (Hrsg.). Proceedings of the 11th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Greenville 2010. ICOM Committee for Conservation. Working Group on Wet Organic Archaeological Materials (Lulu.com 2012) 227-243.
- Jensen u.a. 2013 P. Jensen/K. Strætkvern/I. Bojesen Koefoed/D. Gregory, Freeze-drying of archaeological wood. In: P. Hoffmann (Hrsg.), Conservation of Archaeological Ships and Boats, Archetype Publications, Deutsches Schiffahrtsmuseum (London, Bremerhaven 2013) 105-113.
- Jensen u.a. 2016 J.B. Jensen/P. Jensen/K. Strætkvern, Freeze-drying at atmospheric pressure. In: T. Grant/C. Cook (Hrsg.), Proceedings of the 12th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Istanbul 2013. ICOM Committee for Conservation. Working Group on Wet Organic Archaeological Materials, (Lulu.com 2016) 403-416.
- Jones/Eaton 2006 M. Jones/R. Eaton, Conservation of ancient timbers from the sea. In: E. May/M. Jones (Hrsg.) Conservation Science. Heritage Materials. RSC Publishing. The Royal Society of Chemistry (Cambridge 2006) 266-308.
- Jones u.a. 2009 S.P.P.Jones/N.K.H Slater/M.Jones/K. Ward/A. Smith, Investigation the process necessary for satisfactory freeze-drying of waterlogged archaeological wood. Journal of archaeological Science 36, 2009, 2177-2183.
- Keefer u.a. 2006 E. Keefer/I. Pfeifer-Schäller/C. Sauerwein/H. Wälischmiller, Voxel and STL-Data in service of archaeology. Digital celts. In: J. Völker/R. Link (Hrsg.), ECNDT, Tu.3.2.4. (Berlin 2006) 1-11.
- Kennedy/Pennington 2014 A. Kennedy/E. R. Pennington, Conservation of chemically degraded waterlogged wood with sugars. Studies in Conservation 59, 2014, 194-201.
- Kim/Singh 2000 Y. S. Kim/A.P. Singh, Micromorphological characteristics of wood. Biodegradation in wet environments. A review. IAWA Journal, 21, 2, 2000, 135-155.
- Kocabas 2012 U. Kocabas, The latest link in the long tradition of maritime archaeology in Turkey: The Yenikapı Shipwrecks. European Journal of Archaeology 15, 1, 2012, 1-15.
- Kochs 1990 M. Kochs, Die Bedeutung des Friervorganges bei der Gefriertrocknung. Dissertation. Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen (1990).
- Koesling 1992 V. Koesling, Konsolidierung wassergesättigter Naßholzfunde mit heißen Zuckerlösungen. Arbeitsblätter für Restauratoren, Heft 2, Gruppe 8, 1992, 209-212.
- Koesling 1994 V. Koesling, Untersuchungen zur Zuckerkonservierung wassergelagerter Hölzer Arbeitsblätter für Restauratoren, Heft 1, Gruppe 8, 1994, 217-221.

- Kossel 1913 A. Kossel, Herstellung von Trockenpräparaten tierischer Organe. Zeitschrift für physiologische Chemie 84, 1913, 354-358.
- Kramer 1979 W. Kramer, Die Alkohol-Äther-Harz-Methode. Zeitschrift für Schweizerische Archäologie und Kunstgeschichte 36, 2, 1979, 127-131.
- Kramer 1999 M. Kramer, Innovatives Einfrieren zur Minimierung der Prozesszeiten von Gefriertrocknungszyklen. Dissertation. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (1999).
- Kramer/Mühlethaler 1967 W. Kramer/B. Mühlethaler, Über die Erfahrungen mit der Alkoholäthermethode für die Konservierung von Nassholz am Schweizerischen Landesmuseum. Zeitschrift für Schweizerische Archäologie und Kunstgeschichte 25, 1967/68, 78-89.
- Kühnen/Wagenführ 2002 R. Kühnen/R. Wagenführ, Werkstoffkunde Holz für Restauratoren, U.Schießl (Hrsg.), Bücherei des Restaurators 6 (Leipzig 2002).
- Lemoine/Bonnot-Diconne 2002 G. Lemoine/C. Bonnot-Diconne, Optimizing of conservation treatment for very degraded waterlogged archaeological leather by addition of cellulose ether. In: P. Hoffmann, J.A. Spriggs, T. Grant, C. Cook/A. Recht (Hrsg.), Proceedings of the 8th ICOM Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Stockholm 2001, ICOM Committee for Conservation. Working Group on Wet Organic Archaeological Materials (Bremerhaven 2002) 604-605.
- Mackenzie 1975 A.P. Mackenzie, Collapse during freeze-drying – qualitative and quantitative aspects. In: S.A. Goldblith/L.Rey/W.W. Rothmayer (Hrsg.), Freeze-drying and Advanced Food Technology. Academic Press (London 1975) 277-307.
- Malmström 1951 B.G. Malmström, Theoretical considerations of the rate of dehydration by histological freeze-drying. Experimental Cell Research 2, 4, 1951, 688-692.
- Mayo u.a. 2010 S.C. Mayo/F. Chen/R. Evans, Micron-scale 3D-imaging of wood and plant microstructure using high-resolution X-ray phase-contrast microtomography. Journal of Structural Biology 171, 2010, 182–188.
- Meier 2004 S.A. Meier, Entwicklung eines Mini-Gefriertrockners. Kontrollierte Herstellung und Charakterisierung von Trägerlyophilisaten zur Anwendung am Auge. Dissertation. Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn (2004).
- Meister 2009 E. Meister, Methodology, data interpretation and practical transfer of freeze-dry microscopy. Dissertation. Universität Erlangen-Nürnberg (2009).
- Meryman 1959 H.T. Meryman, Sublimation freeze-drying without vacuum. Science 130, 1959, 628-629.

- Mietke/Martin 1999 H. Mietke/D. Martin, Zuckerkonservierung des Frieslandschiffes. Chemisch-mikrobiologische Untersuchungen und Erkenntnisse. Arbeitsblätter für Restauratoren, Heft 1, Gruppe 8, 1999, 284-290.
- Mizuno u.a. 2010 S. Mizuno/R. Torizu/J. Sugiyama, Wood identification of a wooden mask using synchrotron X-ray microtomography. *Journal of Archaeological Science* 37, 11, 2010: 2842–2845.
- Morgós u.a. 2008 A. Morgós/S. Imazu/K. Ito, A summary and evaluation of 15 years research, practice and experience with Lactitol MC methods developed for the conservation of waterlogged, degraded archaeological wood. In: J. Bridgland (Hrsg.), Preprints of the ICOM-CC 15th Triennial Conference, New Delhi, 22-26 September 2008 (New Delhi 2008) 1074-1081.
- Mortensen 2009 M.N. Mortensen, Stabilization of polyethylene glycol in archaeological wood. Dissertation. Technical University Denmark and Danish National Museum (2009).
- Müller-Beck/Haas 1960 H.J. Müller-Beck/A. Haas A method for wood preservation using Arigal C. *Studies in Conservation* 5, 1960, 150-158.
- Murray 1985 H. Murray, The use of D-Mannitol in freeze-drying waterlogged organic material. *The Conservator* 9, 1985, 33-35.
- Nanassy 1978 A.J. Nanassy, Temperature dependence of NMR measurement on moisture in wood. *Wood Science II*, 2, 1978: 86-90.
- Neumann 1951 K. Neumann, Grundriß der Gefriertrocknung. (Göttingen 1951).
- Nielsen 1987 H.-O. Nielsen, Aufbau und Betrieb einer Gefriertrocknungsanlage zur Naßfaserkonservierung, Arbeitsblätter für Restauratoren, Heft 1, Gruppe 8, 1987, 137-144.
- Odvody 2010 K. Odvody, Mooszöpfe. Vergleichende Untersuchungen zur Funktion und Konservierung von mittelalterlichen Mooszöpfen. Diplomarbeit, HTW Berlin (2010).
- Oetchen 1997 G.-W. Oetchen, Gefriertrocknen. (Weinheim 1997).
- Oetchen/Haseley 2004 G.-W. Oetchen /P. Haseley, Freeze-drying. ²(Weinheim 2004).
- Organ 1959 R.M. Organ Carbowax and other materials in the treatment of waterlogged paleolithic wood. *Studies in Conservation* 4, 1959, 96-105.
- Osterloh u.a. 2008 Osterloh, K., Raedel, C., Zscherpel, U., Meinel, D., Ewert, U., Buecherl, T./Hasenstab, A., Fast neutron radiography and tomography of wood. *Insight* 50, 2008, 307-311.
- Öxle/ Schlichtherle 1992 J. Öxle/H. Schlichtherle Bergung eines mittelalterlichen Lastschiffes aus dem Bodensee. *Denkmalpflege Baden-Württemberg* 2, 1992, 37-43.
- Parrent 1985 J.M. Parrent, The conservation of waterlogged wood using saccharose. *Studies in Conservation* 30, 1985, 63-72.
- Peacock 1990 E. E. Peacock, Freeze-drying archaeological textiles: The need for basic research. In: A. O'Connor/M.M. Brooks (Hrsg.). *Archaeological Textiles, Occasional Papers* 10, United Kingdom Institute for Conservation (London 1990) 22-30.

- Pedersen 2009 N. B. Pedersen, Examination of azelaic acid as an impregnation agent for waterlogged archaeological wood. Master's Thesis Konservatorskolnen det kongelige Danske Kunstakademi (2009).
- Pedersen 2015 N. B. Pedersen, Microscopic and spectroscopic characterisation of waterlogged archaeological softwood from anoxic environments. Dissertation. Department of Geosciences and Natural Resource Management, University of Copenhagen (2015).
- Pedersen u.a. 2012 N. B. Pedersen/P. Jensen/K. Botfeldt, A strategy for testing impregnation agents for waterlogged archaeological wood-examination of azelaic acid. In: K. Strætkvern/E. Williams (Hrsg.). Proceedings of the 11th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Greenville 2010. ICOM Committee for Conservation. Working Group on Wet Organic Archaeological Materials (Lulu.com 2012) 185-206.
- Pedersen u.a. 2013 N. B. Pedersen/C.G. Björdal/P. Jensen/C. Felby, Archaeological wood in anoxic waterlogged environments. In: S.E. Harding (Hrsg.), Stability of Complex Carbohydrate Structures. Biofuel, Foods, Vaccines and Shipwrecks. The Royal Society of Chemistry. Special Publication No. 341 (2013): 160-187.
- Pedersen u.a. 2016 N.B. Pedersen/A.H. Petersen/A. Moesgaard/J.B. Jensen/J.A. Ebsen/J.G. Aagaard/K. Strætkvern/L.R. Jensen/H. Sigh, In depth study of D-Mannitol as impregnation agent for waterlogged archaeological wood. In: Proceedings of the 13th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Florence 2016. ICOM Committee for Conservation. Working Group on Wet Organic Archaeological Materials, im Druck.
- Peiß 2012 A. Peiß, From Excavation to presentation: 17 years work on a Roman barge from Xanten-Wardt. In: K. Strætkvern/E. Williams (Hrsg.). Proceedings of the 11th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Greenville 2010. ICOM Committee for Conservation. Working Group on Wet Organic Archaeological Materials (Lulu.com 2012): 327-336.
- Pikal/Shah 1990 M.J. Pikal/S. Shah, The collapse temperature in freeze-drying: Dependence on measurement methodology and rate of water removal from the glassy phase. International Journal of Pharmaceutics 62, 1990, 165-86.
- Pokupčić u.a. 2013 N. Pokupčić/I. Bojesen Koefoed/M. N. Mortensen, The effects of using packing materials during freeze-drying at atmospheric pressure. In: T. Grant und C. Cook (Hrsg.), Proceedings of the 12th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Istanbul 2013. ICOM Committee for Conservation. Working Group on Wet Organic Archaeological Materials (Lulu.com 2016) 403-408.
- Potthast 1995 I. Potthast, Computertomographische Untersuchungen zum Eindringverhalten von Saccharose-Lösung bei der Stabilisierung von archäologischem Nassholz. Diplomarbeit. Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart (1995).

- Pyne u.a. 2002 A. Pyne/R. Surana/R. Suryanarayanan, Crystallization of D-Mannitol below T_g' during freeze-drying in binary and ternary aqueous systems. *Pharmaceutical Research* 19, 6, 2002, 901-908.
- Rathgen 1924 F. Rathgen, Die Konservierung von Altertumsfunden, Teil II und III. DeGruyter (Berlin 1924).
- Rebsdatt/Mayer 2012 S. Rebsdatt/D. Mayer, Ethylene Glycol. In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry 13 (Weinheim 2012) 531-546.
- Richards 2016 V. Richards, Preservation of the Batavia shipwreck. Past, present and future. In: G. Eggert/I. Stelzner (Hrsg.), *Wet Wood Conservation Colloquium. Extended Abstracts*. State Academy of Art and Design (Stuttgart 2016) 39-43.
- Riedel 2004 E. Riedel, *Anorganische Chemie*. ⁶(Berlin 2004).
- Riehle 1968 U. Riehle, Schnellgefrieren organischer Präparate für die Elektronen-Mikroskopie. Die Vitrifizierung verdünnter wässriger Lösungen. *Chemie-Ing.-Techn.* 40, 5, 1968, 213-218.
- Römpp 1995 H. Römpp (Begr.) *Römpp Chemie Lexikon – CD Version 1.0*, (Stuttgart/New York 1995).
- Römpp 1997 H. Römpp (Begr.) *Römpp Lexikon Chemie*. J. Falbe/E. Amelingmeier (Hrsg.), ¹⁰(New York, Stuttgart 1997).
- Rosenqvist 1959a M.A. Rosenqvist, The stabilizing of wood found in the Viking ship of Oseberg. Part I, *Studies in Conservation* 4, 1959, 13-22.
- Rosenqvist 1959b Rosenqvist, A.M. The stabilizing of wood found in the Viking ship of Oseberg. Part II, *Studies in Conservation* 4, 1959b, 62-72.
- Sacha/Nail 2009 G.A. Sacha/S.L. Nail, Thermal analysis of frozen solutions: Multiple glass transitions in amorphous systems. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 98, 9, 2009: 3397-3405.
- Sakakibara/Sano 2001 A. Sakakibara/Y. Sano, Chemistry of lignin. In: D.N.-S. Hon/N. Shiraishi, *Wood and Cellulosic Chemistry*. (New York, Basel 2001) 109-173.
- Schindelholz u.a. 2009 E. Schindelholz/R. Blanchette/B. Held/J. Jurgens/D. Cook/M. Drews/S. Hand/B. Seifert, An evaluation of supercritical drying and PEG/freeze drying of waterlogged archaeological wood. In: K. Strætkvern/D.J. Huisman (Hrsg.), *Proceedings of the 10th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Amsterdam 2007*. Amersfoort: Rijksdienst voor Archeologie Cultuurlandschap en Monumenten. *Nederlandse archeologische rapporten (NAR)* 37, 2009, 399-416.
- Schiweck 1996 H. Schiweck, Zucker/Saccharose. Seine anwendungstechnisch relevanten Eigenschaften bei der Nassholzkonservierung. *Arbeitsblätter für Restauratoren* 29, Heft 2, Gruppe 8, 1996, 241-246.
- Schlabow 1961 K. Schlabow, Die Moorleiche von Peiting. Kreis Schongau in Oberbayern. Veröffentlichungen des Fördervereins Textilmuseum und Industriemuseum Neumünster e.V., 2 (Neumünster 1961).

- Schlichtherle 2002 H. Schlichtherle, Die jungneolithischen Radfunde vom Federsee und ihre kulturgeschichtliche Bedeutung. In: Königer/M. Mainberger/H.Schlichtherle/M. Vosteen (Hrsg.), Schleife, Schlitten, Rad und Wagen. Zur Frage früher Transportmittel nördlich der Alpen. Rundgespräch Hemmenhofen 2001. Hemmenhofener Skripte 3 (Freiburg im Br. 2002) 9-34.
- Schlichtherle 2010 H. Schlichtherle, Als die ersten Räder rollten... Räder der Jungsteinzeit aus dem Olzreuter Ried bei Bad Schussenried. In: Denkmalpflege in Baden-Württemberg 3, 2010, 140-144.
- Schmidt-Reimann 2016 P. Schmidt-Reimann, Large Scale conservation of wooden finds from medieval mining. In: T. Grant und C. Cook (Hrsg.), Proceedings of the 12th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Istanbul 2013. ICOM Committee for Conservation. Working Group on Wet Organic Archaeological Materials (Lulu.com 2016) 353-355.
- Schmidt-Reimann/Albrecht im Druck P. Schmidt-Reimann/L. Albrecht, Waterlogged wood from Medieval mines. In: Proceedings of the 13th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Florence 2016. ICOM Committee for Conservation. Working Group on Wet Organic Archaeological Materials, im Druck.
- Schmitt/Noldt 1994 U. Schmitt/U. Noldt, Scanning electron microscopic observations on saccharose impregnation of waterlogged archaeological wood, In: P. Hoffmann (Hrsg.), Proceedings of the 5th ICOM Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Portland 1993. ICOM Committee for Conservation. Working Group on Wet Organic Archaeological Materials (Bremerhaven 1994) 381-390.
- Schmitz 2011 S. Schmitz, Rekristallisation von teilamorpher und amorpher Laktose. Charakterisierung von physiko-chemischen Eigenschaften und Tablettierbarkeit. Dissertation. Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn (2011).
- Schnell/Jensen 2007 U. Schnell /P. Jensen, Determination of maximum freeze drying temperature for PEG-impregnated archaeological wood. Studies in Conservation 52, 2007, 50-58.
- Schudt-Weitz/Strell 1985 G. Schudt-Weitz/I. Strell, C12H20 - C12H28 (2375 - 2435), In: A. M. Hellwege (Hrsg.), Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter 10A (C··C15) K.-H. Hellwege, (Berlin Heidelberg 1985).
- Schweck u.a. 2012 H. Schweck/A. Bär/R. Vogel/E.Schwarz/M. Kunz/C.Dusautois/A. Clement/C. Lefranc/B. Lüssem/M. Moser/S. Peters, Sugar Alcohols. In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry (Weinheim 2012) 1-37.
- Schweingruber 1990 F. H. Schweingruber, Mikroskopische Holzanatomie. Eidgenössische Forschungsanstalt für Wald, Schnee und Landschaft (Hrsg.) 3. Auflage (Birmensdorf 1990).
- Schweingruber 2001 F. H. Schweingruber, Dendroökologische Holzanatomie, Anatomische Grundlagen der Dendrochronologie. (Bern Stuttgart Wien 2001).

- Singh 2009 A. P. Singh, Role of electron microscopy in understanding deterioration of wooden objects of cultural heritage. In: Proceedings of the International Conference on Wooden Cultural Heritage COST ACTION IE0601 woodculther.com. (2009) o.S.
- Skau/Arthur 1971 E.L. Skau, /J.C. Arthur, Determination of melting and freezing temperatures. In: A. Weissberger (Hrsg.) Physical Methods of Chemistry I Part V Determination of thermodynamic and surface properties (New York 1971) 105-189.
- Skinner u.a. 2016 T. Skinner/J. Clark/C. Stable, Problems in the conservation of the Carpow longboat. In: T. Grant/C. Cook (Hrsg.), Proceedings of the 12th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Istanbul 2013. ICOM Committee for Conservation. Working Group on Wet Organic Archaeological Materials (Lulu.com 2016) 244-251.
- Stelzner/Million 2015 J. Stelzner/S. Million, X-ray Computed Tomography for anatomical and dendrochronological analysis of archaeological wood, Journal of Archaeological Science 55, 2015, 188–196.
- Stelzner u.a. 2016 Stelzner, I./S. Betz/K. Bott, Von der Entdeckung in die Ausstellung. Nassfundkonservierung für die Große Landesausstellung „Pfahlbauten“ Denkmalpflege in Baden-Württemberg 1, 2016, 18-23.
- Strætkvern 2001 K. Strætkvern, Aspects of high – and low-molecular weight polyethylene glycols in relation to pre-freeze-drying treatments of semi-degraded waterlogged wood. 2. Dels opgave det Kongelige Danske Kunstakademi Konservatorskolen København (2001).
- Strætkvern 2002 K. Strætkvern, Freezing of PEG. Compression strength and freezing curves for high molecular weight PEGs with and without low-molecular weight PEGs added. In: P. Hoffmann/J.A. Spriggs/T. Grant/C. Cook/A. Recht (Hrsg.). Proceedings of the 8th ICOM Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Stockholm 2001, ICOM Committee for Conservation. Working Group on Wet Organic Archaeological Materials (Bremerhaven 2002) 335-350.
- Storch 1997 P. Storch, Non-vacuum freeze-dry treatment of two leather objects, Leather Conservation News 2 (1997) 15-17.
- Strigazzi 1997 G. Strigazzi, Nassholzkonservierung eines Einbaumschiffes der Bronzezeit. Arbeitsblätter für Restauratoren, Heft 1, Gruppe 8 1997, 258-261.
- Thiel/Tönnißen 2012 A. Thiel/R. Tönnißen Die Göttin aus der Behringstraße. Zwei Bronzehorte aus dem Kastellvicus von Welzheim. In: Archäologische Ausgrabungen in Baden-Württemberg 2011 (Stuttgart 2012) 140-143.
- Torrado 2002 S. Torrado/ S.Torrado, Characterization of physical state of D-mannitol after freeze-drying: Effect of acetylsalicylic acid as a second crystalline cosolute. Chem. Pharm. Bull. 50, 5, 2002, 567-570.
- Tsoumis 2009 G. Tsoumis, Science and technology of wood. Structure, properties, utilisation. (Remagen 2009).

- Unger 1990
A. Unger, Holzkonservierung. Schutz und Festigung von Holzobjekten. 2. Auflage (München 1990).
- Unger u.a. 1988
A.Unger/J. Planitzer/A. Morgós, Röntgencomputer- und Magnetresonanztomographie zur Charakterisierung von archäologischem Naßholz. Holztechnologie, 29, 1988, 249-50.
- Unger u.a. 2001
A. Unger/W. Unger/A. Schniewind, Conservation of wood artifacts. (Berlin Heidelberg 2001).
- Van den Buckle u.a. 2009
J. Van den Bulcke/M. Boone/J. Van Acker/M. Stevens/L. van Hoorebeke, X-ray tomography as a tool for detailed anatomical analysis. Annals of Forest Science, 66, 5, 508, (2009) 1-12.
- Vogel 2010
I. Vogel, Untersuchungen zur Quellung von Vollholzsegmenten am Beispiel mesolithischer Einbäume. Diplomarbeit. HTW, Berlin (2010).
- Walsh u.a. 2014
Z. Walsh/E.R. Coad/J.T. Hodgkinson/J. Sedlmair/A. Koutsioubas/D.R. Spring/M. Welch/C.J. Hirschmugl/C. Toprakcioglu/J.R. Nitschke/M. Jones/O.A. Scherman, Supramolecular polymer networks as next generation consolidants for archaeological wood conservation, Proceedings of the National Academy of Sciences, 111, 50, 2014, 17743–17748.
- Walsh u.a. im Druck
Z. Walsh/E.-R. Janecek/J. Mark /O.A. Scherman, Natural polymers as alternative consolidants for the preservation of waterlogged archaeological wood, Studies in Conservation, doi: 10.1179/2047058414Y.0000000149.
- Wiesner/Beirowski 2012
I. Wiesner/J. Beirowski, A Neolithic shoe from Sipplingen - Technological examination and conservation. In: K. Strætkvern/E. Williams (Hrsg.). Proceedings of the 11th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Greenville 2010. ICOM Committee for Conservation. Working Group on Wet Organic Archaeological Materials (Lulu.com 2012) 531-542.
- Wiesner/Gieseler 2016
I. Wiesner /H. Gieseler, Freeze Dry Microscopy. Real-time observation of the drying process In: T. Grant/C. Cook (Hrsg.), Proceedings of the 12th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Istanbul 2013. ICOM Committee for Conservation. Working Group on Wet Organic Archaeological Materials (Lulu.com 2016) 417-424.
- Wiesner/Krekel 2009
I. Wiesner/C. Krekel, Low Vacuum Scanning Electron Microscopy of waterlogged archaeological leather. In: K. Strætkvern/D.J. Huisman (Hrsg.), Proceedings of the 10th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Amsterdam 2007. Amersfoort: Rijksdienst voor Archeologie Cultuurlandschap en Monumenten. Nederlandse archeologische rapporten (NAR) 37, 2009, 741-760.
- Wiesner u.a. 2016
I. Wiesner/J. Stelzner/S. Milion/K. Kuhnt/K. Bott, The first wheels go round again. In: T. Grant/C. Cook (Hrsg.), Proceedings of the 12th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Istanbul 2013. ICOM Committee for Conservation. Working Group on Wet Organic Archaeological Materials (Lulu.com 2016) 197-198.

- Wittköpper u.a. 2016
M. Wittköpper/W. Muskalla/S. Brather/A. LeBoedec-Moesgard/S. Gebhard/S. Klonk/C. Andrdé/K. Schmidt-Ott/W. Smith, The KUR (conservation and restauration) Project. A comparison of different methods to preserve waterlogged wood. In: T. Grant/C. Cook (Hrsg.), Proceedings of the 12th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Istanbul 2013. ICOM Committee for Conservation. Working Group on Wet Organic Archaeological Materials (Lulu.com 2016) 134-143.
- Wevers 2005
A. Wevers, Experiences with Lactitol MC and Xylitol. In: P. Hoffmann/ K. Strætkvern/ J. A. Spriggs/D. Gregory (Hrsg.), Proceedings of the 9th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Copenhagen 2004, ICOM Committee for Conservation. Working Group on Wet Organic Archaeological Materials (Bremerhaven 2005) 311-331.
- Williams 2016
E. Williams, Reflections on reversibility and reality: A discussion. In: Wet Wood Conservation Colloquium. Extended Abstracts. G. Eggert/Stelzner, I. (Hrsg.) State Academy of Art and Design Stuttgart (2016) 67.
- Wittköpper 1998
M. Wittköpper, Der aktuelle Stand der Konservierung archäologischer Naßhölzer mit Melamin/ Aminoharzen am Römisch-Germanischen Zentralmuseum. Arbeitsblätter für Restauratoren, Heft 2, Gruppe 8, 1998, 277-83.
- Wodara 2008
B. Wodara, Hilfsstoffe bei der Gefriertrocknung. Studienarbeit an der Hochschule Albstadt Sigmaringen, (München, 2008).
- Wolfe u.a. 2002
J. Wolfe/G. Bryant/K.L. Koster, What is 'unfreezable water', how unfreezable is it and how much is there. CryoLetters 23, 2002, 157-166.
- Zwetkow 1985
Z. D. Zwetkow, Vakuumgefriertrocknung. Theoretische Grundlagen, praktische Anwendung. (Leipzig 1985).

11 Anhang

11.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Aufbau der Zellwand, wobei die Mittellamelle (Compound middle lamella, CML) einen großen Anteil an Lignin enthält. Die Primärwand (P), Sekundärwand (S1- und die S2-Schicht) enthalten einen hohen Anteil an Cellulose bzw. Polyose, die sehr dünne Tertiärwand (S3-Schicht) höhere Anteile von Lignin (Zeichnung nach Fengel/Wegener 1984: 14-15 bzw. Kühnen/Wagenführ 2001: 21).	17
Abbildung 2: Holzprobe vor und nach der Darrtrocknung.	23
Abbildung 3: Das steinzeitliche Rad wurde 2009 im Olzreuter Ried gefunden, ist eines der ältesten erhaltenen Räder und datiert 2900 v. Chr. Zustand nach der Konservierung. Foto: Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (Y. Mühleis).....	24
Abbildung 4: Auf der Oberfläche des steinzeitlichen Rades sind Bearbeitungsspuren durch einen Dechsel erkennbar. Die Oberfläche des Rades wurde intentionell verkohlt, um die Witterungsbeständigkeit zu erhöhen. Zustand vor der Konservierung. Foto: Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (Y. Mühleis).	25
Abbildung 5: Abnutzungsspuren auf der Oberfläche des Rades zeigen, dass das Rad in Gebrauch gewesen sein muss. Foto: Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (Y. Mühleis).	25
Abbildung 6: Infolge der durch die Wasserströmung im Sipplinger Hafen (Bodenseekreis) aufgewühlten Sandkörner sind die abgebauten, äußeren, weichen Bereiche des Holzpfahls erodiert. Der Taucher A. Müller dokumentiert die Erosion an den Pfählen. Foto: Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (M. Herrmann)....	26
Abbildung 7: Durch Wasserbewegungen wurde das Sediment abgetragen. Das freigelegte Pfahlfeld in Sipplingen erodiert. Foto: Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (M. Kinsky).....	27
Abbildung 8: Für eine dendrochronologische Untersuchung wurden Pfähle aus Sipplingen, Bodenseekreis, beprobt. Die aus dem Sediment ragenden, stark abgebauten äußeren Bereiche der Pfähle zeigen starke Erosion. Das weniger stark abgebaute Kernholz hat einen höheren mechanischen Widerstand. Foto: Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (Y. Mühleis).	27
Abbildung 9: Schematische Darstellung des Zustands von archäologischem Nassholz (B.B. Christensen 1970: 48, The National Museum of Denmark), wobei I keinen oder nur einen kleinen Kern hat (ohne Abbildung), II hat einen breiten abgebauten Randbereich und einen gut erhaltenen Kern, III hat einen gut erhaltenen Kern und nur einen geringen abgebauten Randbereich.	28
Abbildung 10: Aufbau einer Gefrier Trocknungsanlage (Jensen u.a. 2009: 418, The National Museum of Denmark).31	
Abbildung 11: Phasendiagramm von Wasser. Ih hexagonales Eis, Ic kubisches Eis, III bis IX Kristallformen von Eis (Zeichnung nach Oetchen/Haseley 2004: 16).....	35
Abbildung 12: REM-Aufnahme von einer gefriergetrockneten wässrigen Lösung aus 20% PEG 4000: Die Abdrücke der ehemaligen primären Eiskristalle sind in der Struktur gut erkennbar. Entlang dieser Strömungskanäle kann das gasförmige Wasser aus der Struktur entweichen.....	36
Abbildung 13: Phasendiagramm eines zwei Komponenten-Systems (Zeichnung nach Atkins/de Paula 2006: 205). 38	
Abbildung 14: Idealisieretes Phasendiagramm beispielsweise von einer wässrigen Lösung aus Saccharose. A Amorpher Festkörper E Eis S Lösungsgebiet. Bei einer Trocknung im Beriech von T_{f1} bzw. T_{f2} würde das Produkt, abhängig von der Konzentration anschmelzen, rekristallisieren oder amorph verbleiben (Zeichnung nach Oetchen 1997: 27).....	39
Abbildung 15: Einfrierkurve von einer Lösung aus Saccharose. Die Kristallisation des Eises ist in der Einfrierkurve zu sehen. T_g' ist hier nicht zu erkennen.	39
Abbildung 16: Phasendiagramm des Wassers (Zeichnung nach Oetchen 1997: 1).	42
Abbildung 17: Im Durchlichtmikroskop sind die Primärkristalle einer niedereutektischen Lösung (20% PEG 2000) sichtbar, die als Strömungskanäle fungieren.	42
Abbildung 18: Strukturformel von Polyethylenglykol (PEG) mit dem Polymerisationsgrad n.....	49

Abbildung 19: Strukturformel von Saccharose (Zeichnung nach Römpp 1997: 3892).	51
Abbildung 20: Strukturformel von D-Mannitol (Zeichnung nach Schweck u.a. 2012: 15).	53
Abbildung 21: Strukturformel von Lactitol MC (Zeichnung nach Schweck u.a. 2012: 21).	55
Abbildung 22: Strukturformel von α,α Trehalose Dihydrat (Zeichnung nach Schudt-Weiz/Strell 1985: 451).	57
Abbildung 23: Strukturformel von Polyvinylpyrrolidon (Zeichnung nach dem Sicherheitsdatenblatt, BASF).	58
Abbildung 24: Strukturformel von HPC (Zeichnung nach Feller/Wilt 1990: 16).	60
Abbildung 25: Gewichtszusahme der Konservierungsmittel bei 0, 44, 59, 73, 80 und 100% RH bei Raumtemperatur.	68
Abbildung 26: Schnittbild Computertomographie. Rad konserviert mit 40% PEG 2000 (Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner).	70
Abbildung 27: Versuchsaufbau mit Objektträger und Abstandshalter.	73
Abbildung 28: Bestimmung der Kollapstemperatur einer 20%igen Lösung aus Saccharose. Im oberen Bereich ist die Lösung gefroren. Der dunkle Bereich kennzeichnet die gefriergetrocknete Matrix. Bei -31,4 °C beginnt die Lösung zu schmelzen (T_c onset). Bei -30,7 °C ist die Lösung an der Sublimationsfront flüssig (T_c full).	76
Abbildung 29: Bestimmung der eutektischen Temperatur einer 20%igen Lösung aus PEG 2000. Im dunklen Bereich unten ist das PEG gefriergetrocknet. Im oberen, hellen Bereich ist die Lösung gefroren. Bei -18,8 °C beginnt die Lösung zu schmelzen. Bei -17,4 °C ist die Lösung an der Sublimationsfront flüssig.	77
Abbildung 30: Einfrierkurve einer wässrigen Natriumchlorid-Lösung (0,9%).	80
Abbildung 31: Thermogramm (Aufheizkurve) einer 10%igen Lösung aus PEG 2000; Aufheizgeschwindigkeit von 20 °C/min (rot) bzw. 5 °C/min (blau).	84
Abbildung 32: Thermogramm (Aufheizkurve) einer 10%igen Lösung aus PEG 2000; Einfriergeschwindigkeit von 20 °C/min (rot), Tempern bei -25 °C für 45 min, Aufheizgeschwindigkeit von 5 °C/min (blau).	84
Abbildung 33: Resultat der Messung mit Pulverdiffraktometrie. Die kristallinen Strukturen sind von den amorphnen Strukturen deutlich zu unterscheiden.	88
Abbildung 34: Messwerte der kritischen Temperaturen im Gefrier Trocknungsmikroskop.	91
Abbildung 35: Trocknungseigenschaften der Lösungen aus 20% PEG 4000 und 5% PEG 400. Die Lücken zwischen den gefriergetrockneten dunklen Bereichen zeigen die noch flüssigen Anteile des LMW PEG.	92
Abbildung 36: Fundplatz in der Flachwasserzone des Bodensees: Sipplingen (Foto: Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (W. Hohl).	96
Abbildung 37: Brunnenkasten aus Eichenbohlen. Welzheim Behringstraße (Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (Thiel/Tönnißen 2012: 141).	98
Abbildung 38: Mit Safranin O angefärbte Dünnschnitte von Objekt #1 in den drei Schnittrichtungen: Querschnitt, longitudinal und radialen bei 500facher Vergrößerung.	101
Abbildung 39: Mit Safranin O angefärbte Dünnschnitte von Objekt #2 in den drei Schnittrichtungen: Querschnitt, longitudinal und radial bei 500facher Vergrößerung.	101
Abbildung 40: Querschnitt von Objekt #1 Durchlicht, linear polarisiert.	102
Abbildung 41: Querschnitt von Objekt #1. UV-Fluoreszenzaufnahme im Auflicht. Die Mittellamelle ist durch ihren Ligningehalt deutlich zu erkennen. Die Zellwände sind nahezu abgebaut.	102
Abbildung 42: Querschnitt von Objekt #2. Durchlicht, linear polarisiert.	102
Abbildung 43: Querschnitt von Objekt #2. UV-Fluoreszenzaufnahme im Auflicht. Die Zellwände sind im Vergleich zu Objekt #1 (Abbildung 41) besser erhalten und zeichnen sich daher im UV-Licht deutlich ab.	102
Abbildung 44: Durchlicht, gekreuzte Polarisation, Doppelbrechung erster Ordnung des PEG 4000, gefriergetrocknet.	112
Abbildung 45: Probe # 2.2. Durchlicht, linear polarisiert. Foto: ABK Stuttgart (R. Lenz).	112
Abbildung 46: Probe # 2.2. Durchlicht, gekreuzte Polarisation, Doppelbrechung erster Ordnung des PEG 4000, gefriergetrocknet. Kleine Kristalle von PEG 4000 sind deutlich in der Holzstruktur erkennbar.	112
Abbildung 47: Probe # 2.2. Durchlicht, linear polarisiert. Foto: ABK Stuttgart (R. Lenz).	112

Abbildung 48: Probe # 2.2. Durchlicht, gekreuzte Polarisation, Doppelbrechung erster Ordnung des PEG 4000, gefriergetrocknet. Die Zelle ist vollständig mit PEG 4000 ausgefüllt.	112
Abbildung 49: Lösung aus 20% PEG 2000 nach der Gefriertrocknung.	149
Abbildung 50: Lösung aus 20% PEG 4000 nach der Gefriertrocknung.	149
Abbildung 51: Lösung aus 20% PEG 4000 + 5% PEG 400 nach der Gefriertrocknung.	149
Abbildung 52: Lösung aus 20% PEG 4000 + 10% PEG 400 nach der Gefriertrocknung.	149
Abbildung 53: Lösung aus 20% PEG 4000 + 20% PEG 400 nach der Gefriertrocknung.	149
Abbildung 54: Lösung aus 20% Trehalose nach der Gefriertrocknung.	149
Abbildung 55: Lösung aus 20% Luviskol K30 nach der Gefriertrocknung.	150
Abbildung 56: Lösung aus 20% Lactitol nach der Gefriertrocknung.	150
Abbildung 57: Lösung aus 20% Saccharose nach der Gefriertrocknung.	150
Abbildung 58: Lösung aus 10% Mannitol nach der Gefriertrocknung.	150
Abbildung 59: Lösung aus 10% Klucel EF nach der Gefriertrocknung.	150
Abbildung 60: Einfrier- und Aufheizkurve von 20% (w/w) PEG 2000.	161
Abbildung 61: Einfrier- und Aufheizkurve von 20% (w/w) PEG 4000.	161
Abbildung 62: Einfrier- und Aufheizkurve von 20% (w/w) PEG 4000 + 5% PEG 400.	162
Abbildung 63: Einfrier- und Aufheizkurve von 20% (w/w) PEG 4000 + 10% PEG 400.	162
Abbildung 64: Einfrier- und Aufheizkurve von 20% (w/w) PEG 4000 + 20% PEG 400.	163
Abbildung 65: Einfrier- und Aufheizkurve von 10% (w/w) Mannitol.	163
Abbildung 66: Thermogramm einer wässrigen Lösung aus PEG 20% 2000 (w/w).	164
Abbildung 67: Thermogramm einer wässrigen Lösung aus 20% PEG 4000 (w/w).	165
Abbildung 68: Thermogramm einer wässrigen Lösung aus 20% PEG 4000 + 5% PEG 400 (w/w/w).	166
Abbildung 69: Thermogramm einer wässrigen Lösung aus 20% PEG 4000 + 10% PEG 400 (w/w/w).	167
Abbildung 70: Thermogramm einer wässrigen Lösung aus 20% PEG 4000+20% PEG 400 (w/w/w).	168
Abbildung 71: Thermogramm einer wässrigen Lösung aus 10% Mannitol (w/w).	169
Abbildung 72: Thermogramm einer wässrigen Lösung aus 10% Trehalose (w/w).	170
Abbildung 73: Thermogramm einer wässrigen Lösung aus 45% Saccharose (w/w).	171
Abbildung 74: Thermogramm einer wässrigen Lösung aus 10% Lactitol (w/w).	172
Abbildung 75: Thermogramm einer wässrigen Lösung aus 10% Luviskol (w/w).	173
Abbildung 76: Thermogramm einer wässrigen Lösung aus 10% Klucel (w/w).	174
Abbildung 77 XRD-Spektrum von 20% PEG 2000, gefriergetrocknet (Counts/sec., corrected Data)	176
Abbildung 78 XRD-Spektrum von 20% PEG 4000, gefriergetrocknet (Counts/sec., corrected Data)	176
Abbildung 79: XRD-Spektrum von 20 PEG 4000 + 5% PEG 400, gefriergetrocknet (Counts/sec., corrected Data)	177
Abbildung 80: XRD-Spektrum von 20 PEG 4000 + 10% PEG 400, gefriergetrocknet.	177
Abbildung 81: XRD-Spektrum von 20% PEG 4000 + 20% PEG 400, gefriergetrocknet.	178
Abbildung 82: XRD-Spektrum von 10% D-Mannitol, gefriergetrocknet.	178
Abbildung 83: Vergleich der Jahrringmuster der Probe mit dem des Pfahls Si84 P211.	179
Abbildung 84: Vergleich der Jahrringmuster der Probe mit dem des Pfahl Iz85 P11-9.	179
Abbildung 85: CT Schnittbilder von Probe #0.1 ohne Konservierung, Lufttrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner).	216
Abbildung 86: CT Schnittbilder von Probe #1.3; Konservierung mit 20% PEG 2000, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner).	216
Abbildung 87: CT Schnittbilder von Probe #2.2; Konservierung mit 20% PEG 4000, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner).	216
Abbildung 88: CT Schnittbilder von Probe #3.1; Konservierung mit PEG 4000, 20%; PEG 400 5%, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner)	216

Abbildung 89: CT Schnittbilder von Probe #4.1; Konservierung mit PEG 4000, 20%; PEG 400, 10%, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner)	217
Abbildung 90: CT Schnittbilder von Probe #5.1; Konservierung mit PEG 4000, 20%; PEG 400, 20%, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner)	217
Abbildung 91: CT Schnittbilder von Probe #6.1; Konservierung mit 10% Mannitol, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner).....	217
Abbildung 92: CT Schnittbilder von Probe #7.2; Konservierung mit 20% Trehalose, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner).....	217
Abbildung 93: CT Schnittbilder von Probe #8.2; Konservierung mit 20% Saccharose, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner).....	218
Abbildung 94: CT Schnittbilder von Probe #9.2; Konservierung mit 20% Lactitol, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner).....	218
Abbildung 95: CT Schnittbilder von Probe #0.2 ohne Konservierung, Lufttrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner).....	218
Abbildung 96: CT Schnittbilder von Probe #1.3; Konservierung mit 20% PEG 2000, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner).....	218
Abbildung 97: CT Schnittbild von Probe #2.3; Konservierung mit 20% PEG 4000, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner).....	219
Abbildung 98: CT Schnittbild von Probe #3.3; Konservierung mit PEG 4000, 20%; PEG 400 5%, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner).....	219
Abbildung 99: CT Schnittbild von Probe #4.3; Konservierung mit PEG 4000, 20%; PEG 400, 10%, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner)	219
Abbildung 100: CT Schnittbild von Probe #5.3; Konservierung mit PEG 4000, 20%; PEG 400, 20%, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner)	219
Abbildung 101: CT Schnittbild von Probe #6.3; Konservierung mit Mannitol, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner).....	220
Abbildung 102: CT Schnittbild von Probe #7.3; Konservierung mit Trehalose, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner).....	220
Abbildung 103: CT Schnittbild von Probe #8.3; Konservierung mit 20% Saccharose, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner).....	220
Abbildung 104: CT Schnittbild von Probe #9.3; Konservierung mit 20% Lactitol, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner).....	220
Abbildung 105: CT Schnittbild von Probe #0.1 ohne Konservierung, Lufttrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner).....	221
Abbildung 106: CT Schnittbild von Probe #1.3; Konservierung mit 20% PEG 2000, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner).....	221
Abbildung 107: CT Schnittbild von Probe #2.3; Konservierung mit 20% PEG 4000, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner).....	221
Abbildung 108: CT Schnittbild von Probe #3.1; Konservierung mit PEG 4000, 20%; PEG 400 5%, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner).....	221
Abbildung 109: CT Schnittbild von Probe #4.1; Konservierung mit PEG 4000, 20%; PEG 400, 10%, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner)	222
Abbildung 110: CT Schnittbild von Probe #5.1; Konservierung mit PEG 4000, 20%; PEG 400, 20%, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner)	222
Abbildung 111: CT Schnittbild von Probe 6.1; Konservierung mit 10% D-Mannitol, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner).....	222

Abbildung 112: CT Schnittbild von Probe 7.2; Konservierung mit 20% Trehalose, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner).....	222
Abbildung 113: CT Schnittbild von Probe 8.2; Konservierung mit 20% Saccharose, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner).....	223
Abbildung 114: CT Schnittbild von Probe 9.2; Konservierung mit 20% Lactitol MC, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner).....	223
Abbildung 115: CT Schnittbild von Probe #0.2 ohne Konservierung, Lufttrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner).....	223
Abbildung 116: CT Schnittbild von Probe #1.4; Konservierung mit 20% PEG 2000, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner).....	223
Abbildung 117: CT Schnittbild von Probe #2.4; Konservierung mit 20% PEG 4000, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner).....	224
Abbildung 118: CT Schnittbild von Probe #3.4; Konservierung mit PEG 4000, 20%; PEG 400 5%, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner).....	224
Abbildung 119: CT Schnittbild von Probe #4.4; Konservierung mit PEG 4000, 20%; PEG 400, 10%, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner)	224
Abbildung 120: CT Schnittbild von Probe #5.4; Konservierung mit PEG 4000, 20%; PEG 400, 20%, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner)	224
Abbildung 121: CT Schnittbild von Probe #6.4; Konservierung mit D-Mannitol, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner).....	225
Abbildung 122: CT Schnittbild von Probe #7.3; Konservierung mit Trehalose, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner).....	225
Abbildung 123: CT Schnittbild von Probe #8.3; Konservierung mit Saccharose, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner).....	225
Abbildung 124: CT Schnittbild von Probe #9.3; Konservierung mit 20% Lactitol MC, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner).....	225

11.2 Geschichte der Nassholzkonservierung

Seit Mitte des 19. Jahrhunderts wurden geeignete Konservierungsmethoden gesucht, um das empfindliche Fundmaterial vor dem Zerfall zu bewahren. Vor dem Zweiten Weltkrieg gebräuchliche Methoden werden hier nur kurz dargestellt, weitere Details s. Wiesner (2013).

11.2.1 Die Alaunmethode

Eine der ersten Strategien war die Alaun-Methode zur Konservierung von archäologischem Nassholz, welche von Jørgensen 1859 bzw. Herbst 1861 in Skandinavien publiziert wurde (Christensen 1951: 55; 1970: 13, Braovac/Kutzke 2012: 482). Beispielhaft sei hier die Konservierung der Holzfunde aus dem Grabhügel von Oseberg genannt, einem der wichtigsten Fundkomplexe der Wikingerzeit (834 n.Chr.), der 1904 in Norwegen entdeckt wurde. Die meisten Fragmente wurden in einer gesättigten Alaun-Lösung ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$) gekocht, mit Leinöl überzogen und mit Nägeln, Metallstiften, Klebstoffen, Füllstoffen - darunter rezentes Holz - stabilisiert sowie einem Überzug aus Kunstharz versehen. Die Funde sind erhalten geblieben, sind jedoch sehr fragil, rissig und brüchig und können ihr Eigengewicht kaum tragen. Bei feuchter Lagerung können sich auf der Oberfläche Ausblühungen des Salzes bilden (Rosenqvist 1959a: 16) und der pH-Wert des Holzes ist stark sauer. Aufgrund dieser Probleme bleibt die Bewahrung der Osebergfunde weiterhin eine große Herausforderung, wobei interdisziplinäre Forschung den Abbaumechanismen hinsichtlich der Möglichkeit konservatorischer Eingriffe auf den Grund gehen (Braovac/Kutzke 2012: 481).

11.2.2 Die Alkohol-Äther-Methode

Neben der Alaun-Methode waren auch die Tränkung von Objekten mit Ölen und Harzen wie Leinöl, Carbolineum, Glycerin, Terpentinöl, Leim, Tapetenkleister oder die Verkieselung mit Wasserglas mit bescheidenen Erfolgen üblich (Rathgen 1924: 133-40). Die unbefriedigende Situation bewog B. Christensen (1951: 23) im Dänischen Nationalmuseum in Kopenhagen dazu, eine neue Methode zu entwickeln. Neben Versuchen zur Lösungsmittelrocknung publizierte er 1951 die Alkohol-Äther-Methode, bei der nach und nach das Wasser in der Holzstruktur durch das Lösungsmittel Ethanol, dieses anschließend durch Äther ersetzt wird. In der letzten Stufe wird der Fund in Dammarharz, der in Äther gelöst ist, getränkt und anschließend im Vakuum getrocknet. 1948 wurde diese Methode am Schweizerischen Landesmuseum eingeführt und modifiziert, indem neben Dammarharz unter anderem auch Kolophonium, Standöl, Öllack und Rizinusöl verwendet wurden (Christensen 1970: 28-29; Kramer/Mühletaler 1967: 78, Kramer 1979: 127-128). Aufgrund der guten Resultate ist sie heute noch trotz des hohen sicherheitstechnischen Aufwands beim Umgang mit Großmengen leicht flüchtiger Lösemittel im Schweizerischen Nationalmuseum Zürich gebräuchlich.

11.2.3 Melaminharze

Bereits in den 1930er-Jahren wurden Versuche zur Konservierung von Nasshölzern mit Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsharzen durchgeführt, die aber nicht weiter verfolgt wurden (Bill/Mühletaler 1979: 101). Im Jahre 1960 publizierten Müller-Beck/Haas (1960: 150-158) die Konservierung von Nasshölzern mit Arigal C, einem Melaminharz der Firma Ciba. Dabei wurden die Funde mit dem gelösten Vorkondensat Arigal C, dem ein Katalysator zugegeben wurde, getränkt und im Wärmeofen durch Polykondensation irreversibel vernetzt. Nachdem Arigal C nicht mehr zu beziehen war, wurde von Ciba-Geigy alternativ Lyofix 4036 (Lyofix DML) angeboten. Nach der Konservierung wurde ein Überzug aus einer Lösung eines Polyvinylacetats aufgetragen (Ebert 1977: 80). Haas (1985: 125-127) beschreibt

aufgrund von Engpässen in der Produktion die Herstellung von Melamin-Formaldehyd-Vorkondensaten und Versuche mit Lyofix DML. Ein in dieser Weise konservierter Fund wurde von Schweingruber und Schoch Zitat mikroskopisch untersucht. Diese bestätigten zunächst ein optimales Konservierungsergebnis, da sich das Melaminharz in der sekundären Zellwand niederschlägt. Jedoch zeigte sich, dass die mit Arigal beziehungsweise Lyofix konservierten Funde viele Querrisse aufwiesen. Zudem waren schwer zu entfernende Niederschläge des Harzes auf deren Oberfläche durch das schnelle Aushärten des Harzes sichtbar.

Im Römisch-Germanischen Zentralmuseum in Mainz (RGZM), das seit 1963 Erfahrungen mit der Konservierung von Nasshölzern mit Melamin/Aminoharzen aufweist, wurde Anfang der 90er-Jahre die Methode durch die Initiative von A. Kramer (RGZM) und Wissenschaftlern der BASF modifiziert und 1998 von Wittköpper das Ergebnis als „Kauramin Tränkharz® CE 5549 flüssig“ publiziert. Die Neuerung bestand darin, die Lebensdauer des Tränkbades zu verlängern, um „spontan entstehende Harzniederschläge auf der Oberfläche zu verhindern“. Zudem wurde das Aminoharz durch Modifikation mit Ethylenglykol flexibler, was die Neigung zur Bildung der Querrisse verhindern sollte.

Aufgrund der guten Formstabilisierung wird das Harz jetzt unter dem Namen Kauramin 800 bis heute am RGZM verwendet (<http://www.rgzm.de/kur>), wobei die nach der Konservierung stark ausgebleichene Oberfläche mit Wachsen, Kunstharzen oder Ölen behandelt und gefestigt wird (Wittköpper 1998: 281). Derzeit werden mit dieser Methode die 31 Schiffswracks konserviert, die bei Bauarbeiten während des Marmaray-Projektes im Istanbul Stadtteil Yenikapi geborgen wurden (Kocabas 2012: 1). Die Überprüfung der Alterungsstabilität sowie der Möglichkeiten der Neukonservierung des irreversibel aushärtenden Konservierungsmittels stehen noch aus. Inwieweit gefestigte Hölzer durch Emission von Formaldehydspuren andere empfindliche Materialien gefährden, ist ungeklärt.

11.3 Eigenschaften der Konservierungslösungen

11.3.1 Bezugsquellen

Material	Bezug
PEG 400	Carl Roth GmbH
PEG 2000	Carl Roth GmbH
PEG 4000	Carl Roth GmbH
Saccharose	Carl Roth GmbH
D-Mannitol	Carl Roth GmbH
Trehalose	Georg Breuer GmbH
Lactitol MC	Firma Danisco
Klucel EF	Kremer Pigmente
Luviskol K30	BASF
Stickstoff	Kraiss und Friz Stuttgart
Mundspateln, Birkenholz	Carl Roth GmbH

11.3.2 pH-Werte

Lösung	Konservierungsmittel	c [w/w]	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Mittelwert	Stabw
#1	PEG 2000	20	6,09	6,45	6,46	6,33	0,21
#2	PEG 4000	20	6,01	5,98	5,97	5,99	0,02
#3	PEG 400	20	5,39	5,41	5,41	5,40	0,01
#4	Mannit	10	5,55	5,45	5,24	5,41	0,16
#5	Trehalose	20	4,39	4,46	4,48	4,44	0,05
#6	Saccharose	20	6,15	6,16	6,16	6,16	0,01
#7	Lactitol	20	5,95	5,98	5,96	5,96	0,02
#8	Klucel EF	10	6,17	6,19	6,21	6,19	0,02
#9	Luviskol K30	20	3,58	3,59	3,57	3,58	0,01

11.3.3 Oberflächenspannung

Lösung	Konservierungsmittel	c [w/w]	Messung 1 [mm]	Messung 2 [mm]	Messung 3 [mm]	Mittelwert [mm]	Stabw	Dichte [g/cm ³]	Oberflächenspannung [mN/m]
#0	Aqua dest		4,484	4,485	4,81	4,59	0,19	1,00	72,75
#1	PEG 2000	20	4,5	4,6	4,63	4,58	0,07	1,03	74,50
#2	PEG 4000	20	4,63	4,33	4,6	4,52	0,17	1,03	74,08
#3	PEG 400	20	4,425	4,53	4,71	4,56	0,14	1,03	74,46
#4	Mannit	10	4,69	4,68	4,55	4,64	0,08	1,04	76,21
#5	Trehalose	20	4,44	4,5	4,5	4,48	0,03	1,08	76,43
#6	Saccharose	20	4,395	4,33	4,35	4,36	0,03	1,08	74,69
#7	Lactitol	20	4,39	4,24	4,27	4,30	0,08	1,08	73,34
#8	Klucel EF	10	-	-	-	-	-	-	-
#9	Luviskol K30	20	3,32	3,1	3,46	3,29	0,18	1,04	54,46

11.3.4 Sorption und Quellung

Probekörper

Die Spezies der Holzspateln (Länge 150 mm x Breite 18 mm x Stärke 1,5 mm, Carl Roth GmbH) wurde durch S. Million, Landesamt für Denkmalpflege Hemmenhofen, an Dünnschnitten in axialer, tangentialer und radialer Richtung unter dem Durchlichtmikroskop bei einer 40fachen Vergrößerung bestimmt. Die Merkmale in Tabelle 34 weisen auf die *Betula* (Birke) hin (Schweingruber 1990: 80-81).

Tabelle 34: Merkmale der Holzartenbestimmung.

Schnittrichtung	Merkmale
Querschnitt	zerstreutporig Gefäße in radialen Reihen (2-3); selten in Nestern
Tangential	Markstrahl 1-2 reihig
Radial	Leiterförmige Durchbrechung; 10-16 Sprossen; Viele kleine Tüpfel in den Kreuzungsfeldern Homogener Markstrahl

Tabelle 35: Messergebnisse über das Sorptionsvermögen der Konservierungsmittel

Konservierung	Trocknung	0% RH vor der Konservierung			0% RH nach der Konservierung			Δm in g			Δm in %			MW in %	Stabw in %
		m in g			m in g			#1	#2	#3	#1	#2	#3		
		#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3		
aqua dest.	Gefriertrocknung	0,50	0,48		0,51	0,49		0,01	0,01	0,00	1,39	2,30		2	1
PEG 2000	Gefriertrocknung	0,54	0,47	0,55	0,64	0,58	0,65	0,11	0,12	0,09	19,55	24,95	16,79	20	4
PEG 4000	Gefriertrocknung	0,44	0,50	0,48	0,54	0,60	0,60	0,10	0,10	0,12	22,73	20,00	25,00	23	3
PEG 400	Gefriertrocknung	0,46	0,53	0,52	0,57	0,65	0,64	0,11	0,12	0,12	23,91	22,64	23,55	23	1
Mannitol	Gefriertrocknung	0,47	0,51	0,50	0,54	0,58	0,57	0,07	0,07	0,07	14,32	13,58	13,32	14	1
Trehalose	Gefriertrocknung	0,51	0,51	0,50	0,64	0,63	0,63	0,13	0,12	0,13	26,13	23,29	26,61	25	2
Saccharose	Gefriertrocknung	0,53	0,48	0,50	0,68	0,62	0,65	0,15	0,13	0,15	27,63	27,86	29,92	28	1
Lactitol	Gefriertrocknung	0,56	0,42	0,45	0,68	0,54	0,60	0,12	0,12	0,15	20,75	28,91	32,30	27	6
Klucel EF	Gefriertrocknung	0,44	0,50	0,50	0,49	0,55	0,54	0,05	0,05	0,04	11,85	9,38	8,87	10	2
Luviskol	Gefriertrocknung	0,57	0,46	0,51	0,65	0,56	0,59	0,08	0,10	0,08	14,49	21,35	16,44	17	4
aqua dest.	Lufttrocknung	0,49	0,48	0,41	0,49	0,47	0,41	0,00	-0,01	0,00	-0,20	-1,26	-0,24	-1	1
PEG 2000	Lufttrocknung	0,51	0,54	0,57	0,62	0,61	0,64	0,10	0,07	0,07		12,22	12,61	12	0
PEG 4000	Lufttrocknung	0,46	0,48	0,48	0,53	0,56	0,56	0,07	0,08	0,07	16,01	16,63	15,15	16	1
PEG 400	Lufttrocknung	0,47	0,48	0,47	0,58	0,60	0,57	0,12	0,12	0,10	24,68	25,16	21,61	24	2
Mannitol	Lufttrocknung	0,45	0,49	0,45	0,51	0,55	0,51	0,06	0,06	0,06	13,78	11,56	12,98	13	1
Trehalose	Lufttrocknung	0,44	0,47	0,56	0,55	0,57	0,67	0,11	0,11	0,11	26,15	23,18	20,14	23	3
Saccharose	Lufttrocknung	0,46	0,49	0,51	0,59	0,60	0,63	0,13	0,11	0,12	28,48	22,06	22,85	24	3
Lactitol	Lufttrocknung	0,47	0,50	0,47	0,60	0,62	0,58	0,13	0,13	0,11	27,02	25,05	24,20	25	1
Klucel EF	Lufttrocknung	0,54	0,47	0,51	0,56	0,50	0,54	0,03	0,04	0,03	4,85	7,49	5,73	6	1
Luviskol	Lufttrocknung	0,54	0,50	0,48	0,59	0,57	0,55	0,05	0,06	0,08	10,02	12,75	15,76	13	3

Tabelle 36: Messergebnisse über das Quellvermögen der Konservierungsmittel.

Konservierung	Trocknung	0% RH			43% RH			Ab in mm			Ab in %			Mw in %	Stabw in %
		vor der Konservierung			nach der Konservierung										
		b in mm	b in mm	Δb in mm	b in mm	b in mm	Δb in mm	Ab in %	Ab in %	Mw in %	Stabw in %				
#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3				
aqua dest.	Gefriertrocknung	18,04	17,80		18,50	17,20		0,46	-0,60	0,00	2,55	-3,37		0	4
PEG 2000	Gefriertrocknung	17,64	17,99	17,71	18,50	18,60	18,30	0,86	0,61	0,59	4,88	3,39	3,33	4	1
PEG 4000	Gefriertrocknung	18,07	17,99	18,00	18,40	18,40	18,40	0,33	0,41	0,40	1,83	2,28	2,22	2	0
PEG 400	Gefriertrocknung	17,67	17,86	18,02	19,00	19,00	19,40	1,33	1,14	1,38	7,53	6,38	7,66	7	1
Mannitol	Gefriertrocknung	18,01	18,08	18,10	18,60	18,70	18,80	0,59	0,62	0,70	3,28	3,43	3,87	4	0
Trehalose	Gefriertrocknung	18,00	17,97	18,12	18,70	18,40	18,50	0,70	0,43	0,38	3,89	2,39	2,10	3	1
Saccharose	Gefriertrocknung	17,98	17,79	18,59	18,80	18,20	19,00	0,82	0,41	0,41	4,56	2,30	2,21	3	1
Lactitol	Gefriertrocknung	16,72	18,01	18,10	17,40	18,50	18,50	0,68	0,49	0,40	4,07	2,72	2,21	3	1
Klucel EF	Gefriertrocknung	18,02	17,18	17,49	18,30	17,40	17,90	0,28	0,22	0,41	1,55	1,28	2,34	2	1
Luviskol	Gefriertrocknung	16,70	17,68	17,97	17,00	17,80	17,90	0,30	0,12	-0,07	1,80	0,68	-0,39	1	1
aqua dest.	Lufttrocknung	17,20	17,61	18,13	17,20	17,70	18,20	0,00	0,09	0,07	0,00	0,51	0,39	0	0
PEG 2000	Lufttrocknung	17,82	17,86	18,07	19,00	18,70	18,90	1,18	0,84	0,83	6,62	4,70	4,59	5	1
PEG 4000	Lufttrocknung	17,12	18,09	18,02	18,00	18,90	18,80	0,88	0,81	0,78	5,14	4,48	4,33	5	0
PEG 400	Lufttrocknung	17,94	17,71	18,07	19,40	19,50	19,50	1,46	1,79	1,43	8,14	10,11	7,91	9	1
Mannitol	Lufttrocknung	18,09	17,63	18,00	18,50	18,20	18,50	0,41	0,57	0,50	2,27	3,23	2,78	3	0
Trehalose	Lufttrocknung	17,51	17,89	18,32	17,40	19,00	18,80	-0,11	1,11	0,48	-0,63		2,62	1	2
Saccharose	Lufttrocknung	17,63	18,57	17,73	18,80	19,30	18,50	1,17	0,73	0,77	6,64	3,93	4,34	5	1
Lactitol	Lufttrocknung	17,30	18,37	17,96	18,50	19,10	19,00	1,20	0,73	1,04	6,94	3,97	5,79	6	1
Klucel EF	Lufttrocknung	17,85	17,65	17,98	17,80	17,90	18,30	-0,05	0,25	0,32	-0,28	1,42	1,78	1	1
Luviskol	Lufttrocknung	17,46	17,74	18,21	17,50	17,70	17,90	0,04	-0,04	-0,31	0,23	-0,23	-1,70	-1	1

11.3.5 Formstabilität



Abbildung 49: Lösung aus 20% PEG 2000 nach der Gefriertrocknung.



Abbildung 50: Lösung aus 20% PEG 4000 nach der Gefriertrocknung.



Abbildung 51: Lösung aus 20% PEG 4000 + 5% PEG 400 nach der Gefriertrocknung.



Abbildung 52: Lösung aus 20% PEG 4000 + 10% PEG 400 nach der Gefriertrocknung.



Abbildung 53: Lösung aus 20% PEG 4000 + 20% PEG 400 nach der Gefriertrocknung.



Abbildung 54: Lösung aus 20% Trehalose nach der Gefriertrocknung.



Abbildung 55: Lösung aus 20% Luviskol K30 nach der Gefriertrocknung.



Abbildung 56: Lösung aus 20% Lactitol nach der Gefriertrocknung.



Abbildung 57: Lösung aus 20% Saccharose nach der Gefriertrocknung.



Abbildung 58: Lösung aus 10% Mannitol nach der Gefriertrocknung.

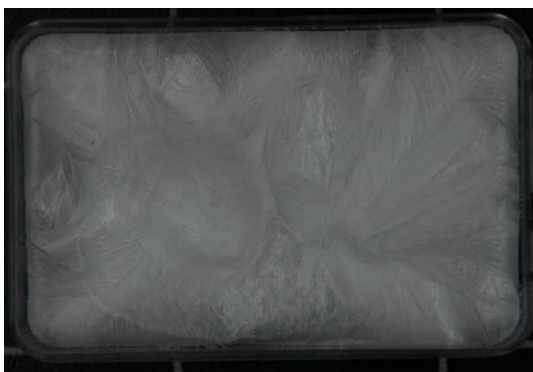


Abbildung 59: Lösung aus 10% Klucel EF nach der Gefriertrocknung.

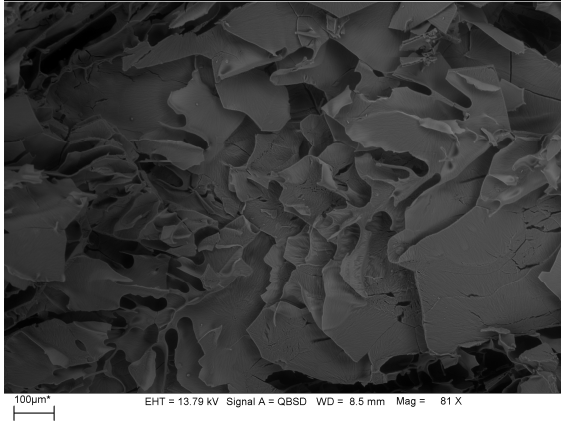
11.3.6 Veränderungen in der Produktmorphologie

Struktur nach der Gefriertrocknung

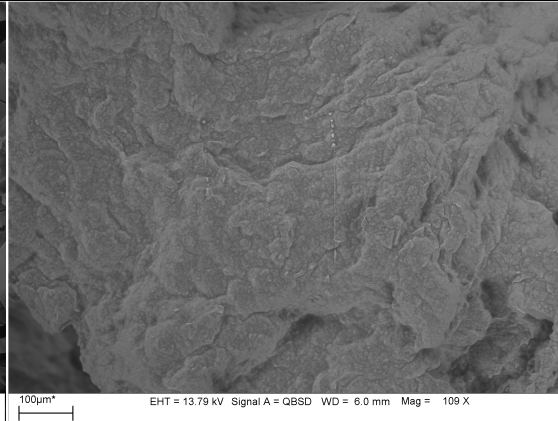
Nach 24h bei 70% rH, 40 °C

Nach 9 Monaten bei 45% rH, RT

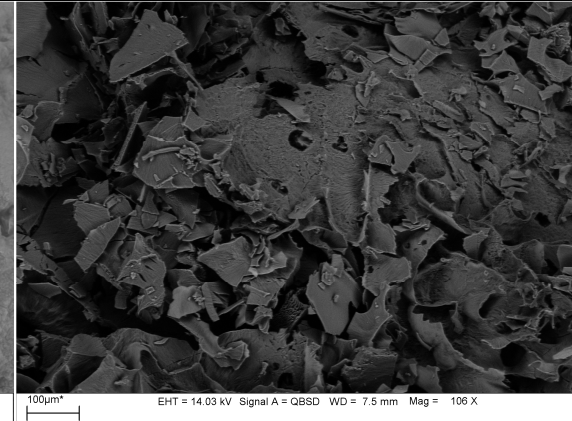
20% PEG 2000



Porös, pulvrig



geschmolzen, kompakt



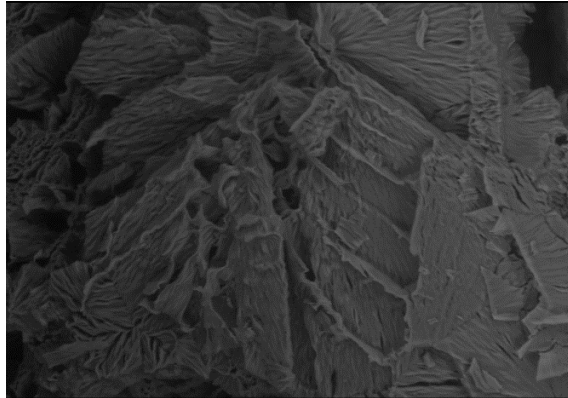
unverändert

Struktur nach der Gefriertrocknung

Nach 24h bei 70% rH, 40 °C

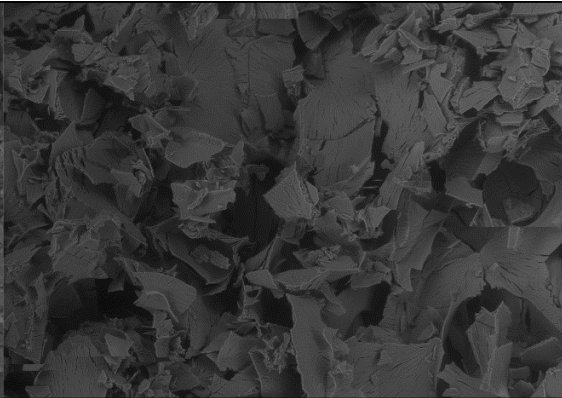
Nach 9 Monaten bei 45% rH, RT

20% PEG 4000



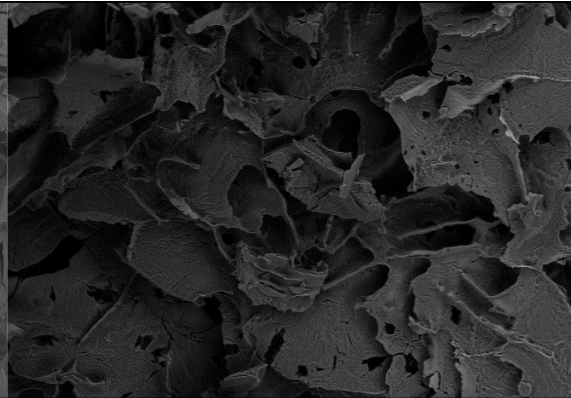
20µm* EHT = 15.22 kV Signal A = QBSD WD = 10.6 mm Mag = 302 X

pulvrig, porös



100µm* EHT = 13.79 kV Signal A = QBSD WD = 8.0 mm Mag = 107 X

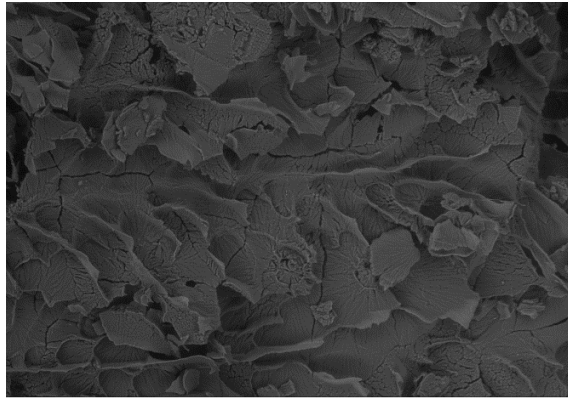
unverändert



100µm* EHT = 14.03 kV Signal A = QBSD WD = 8.0 mm Mag = 108 X

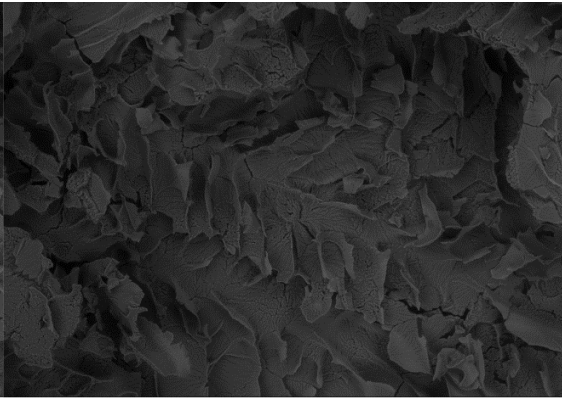
Unverändert

20% PEG 4000 + 5% PEG 400



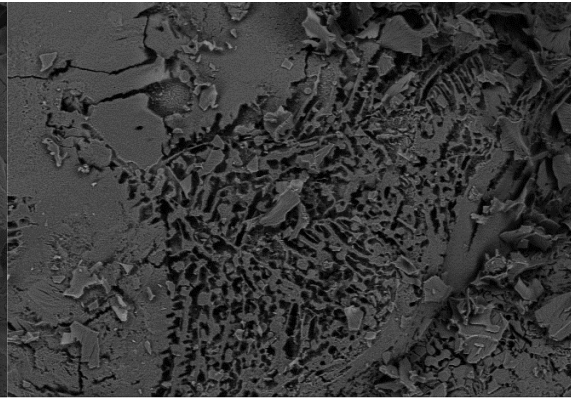
100µm* EHT = 13.79 kV Signal A = QBSD WD = 8.0 mm Mag = 143 X

pulvrig, porös



100µm* EHT = 14.74 kV Signal A = QBSD WD = 9.5 mm Mag = 116 X

unverändert



100µm* EHT = 14.03 kV Signal A = QBSD WD = 8.0 mm Mag = 114 X

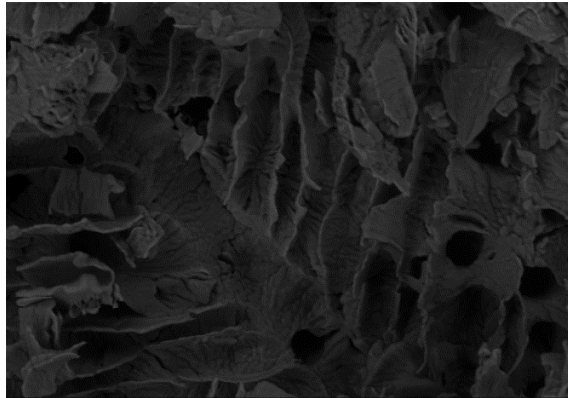
unverändert

Struktur nach der Gefriertrocknung

Nach 24h bei 70% rH, 40 °C

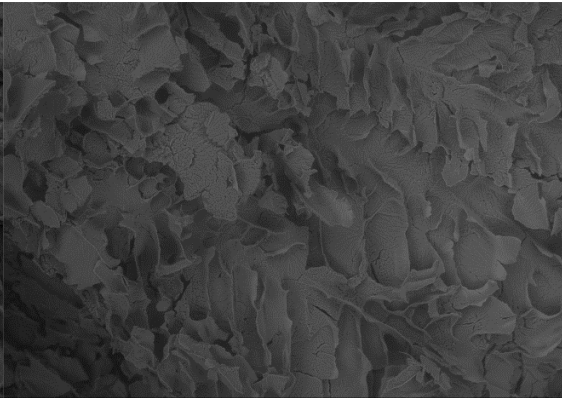
Nach 9 Monaten bei 45% rH, RT

20% PEG 4000 + 10% PEG 400



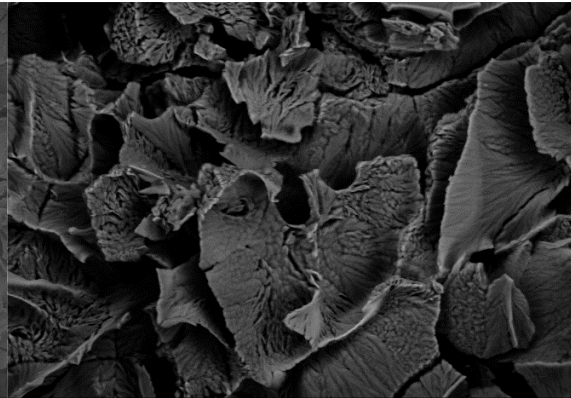
20μm* EHT = 13.79 kV Signal A = QBSD WD = 8.0 mm Mag = 303 X

pulvrig, porös



100μm* EHT = 13.79 kV Signal A = QBSD WD = 10.0 mm Mag = 96 X

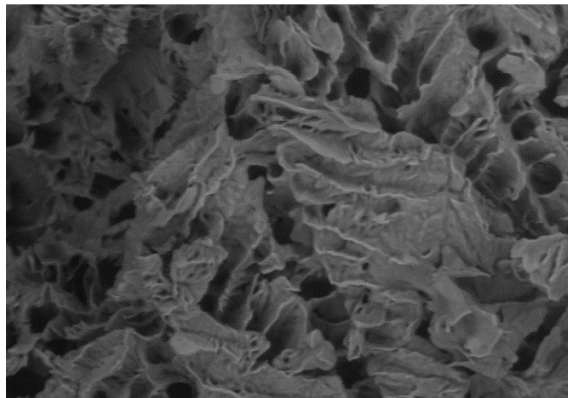
unverändert



20μm* EHT = 15.00 kV Signal A = QBSD WD = 7.5 mm Mag = 302 X

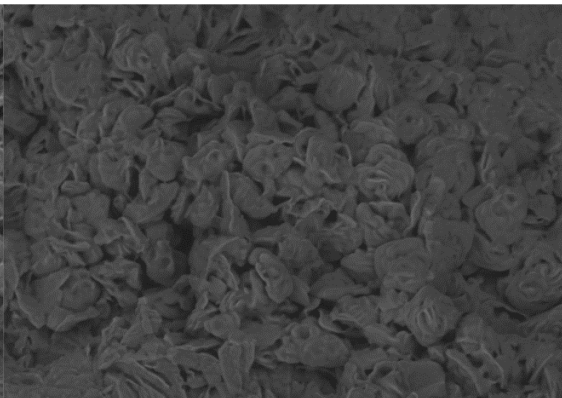
Unverändert

20% PEG 4000 + 20% PEG 400



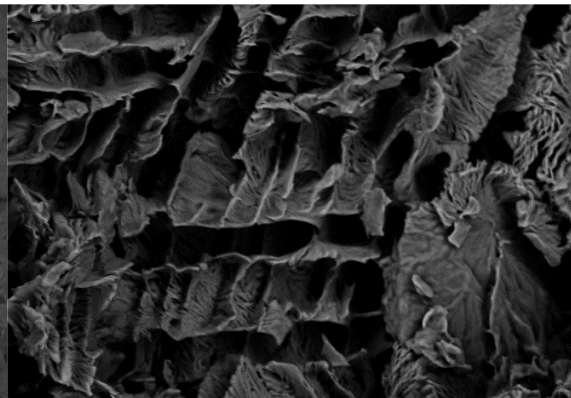
20μm* EHT = 15.22 kV Signal A = QBSD WD = 8.5 mm Mag = 292 X

pulvrig, porös



20μm* EHT = 13.79 kV Signal A = QBSD WD = 8.5 mm Mag = 301 X

geschmolzen, kompakt



20μm* EHT = 15.00 kV Signal A = QBSD WD = 7.5 mm Mag = 310 X

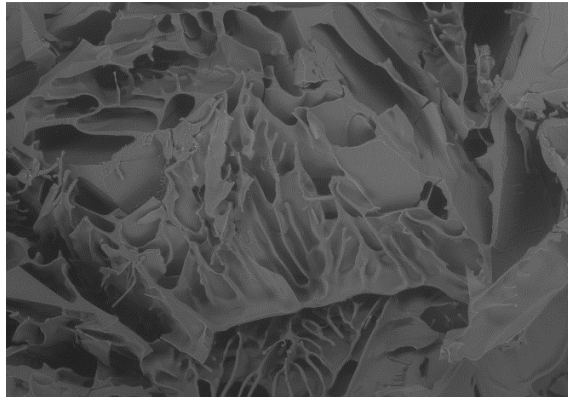
unverändert

Struktur nach der Gefriertrocknung

Nach 24h bei 70% rH, 40 °C

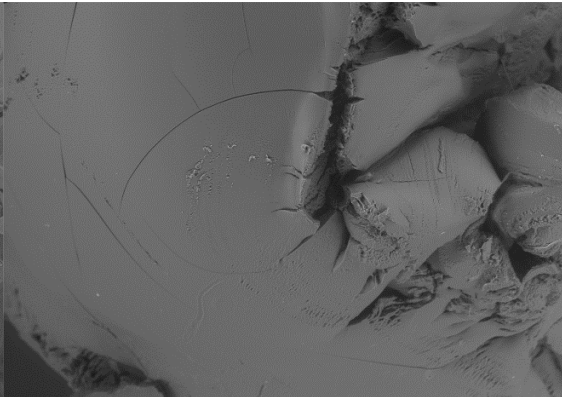
Nach 9 Monaten bei 45% rH, RT

20% Luviskol K30



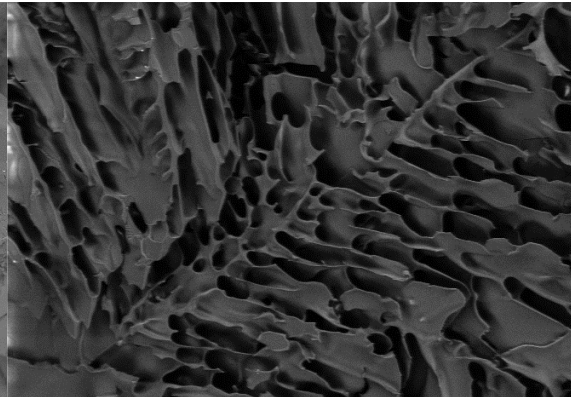
100µm* EHT = 13.79 kV Signal A = QBSD WD = 8.5 mm Mag = 102 X

kompakt, tw. porös



100µm* EHT = 13.79 kV Signal A = QBSD WD = 6.5 mm Mag = 108 X

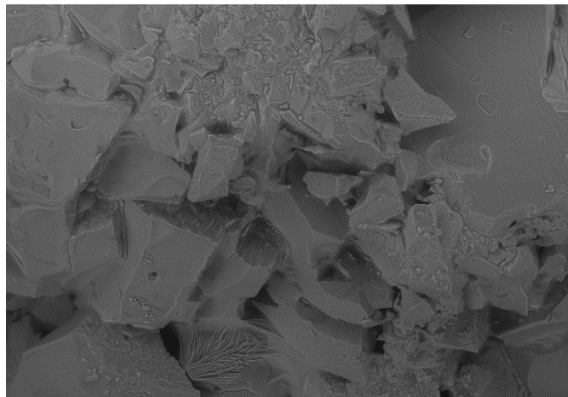
geschmolzen, kompakt



100µm* EHT = 14.03 kV Signal A = QBSD WD = 7.5 mm Mag = 104 X

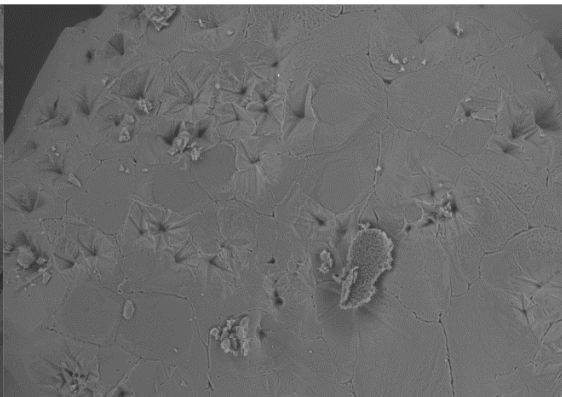
Unverändert

20% Trehalose



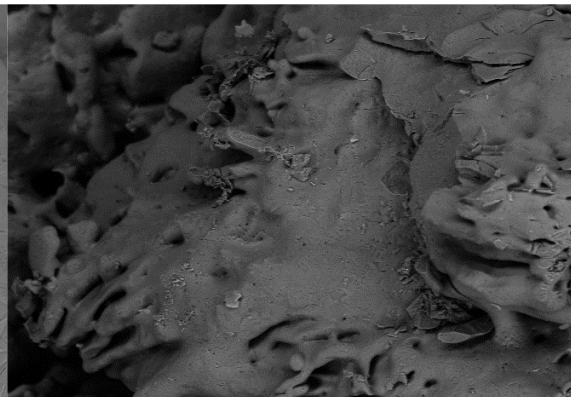
100µm* EHT = 13.79 kV Signal A = QBSD WD = 7.0 mm Mag = 140 X

kompakt



20µm* EHT = 13.79 kV Signal A = QBSD WD = 7.5 mm Mag = 201 X

unverändert



100µm* EHT = 14.03 kV Signal A = QBSD WD = 8.0 mm Mag = 105 X

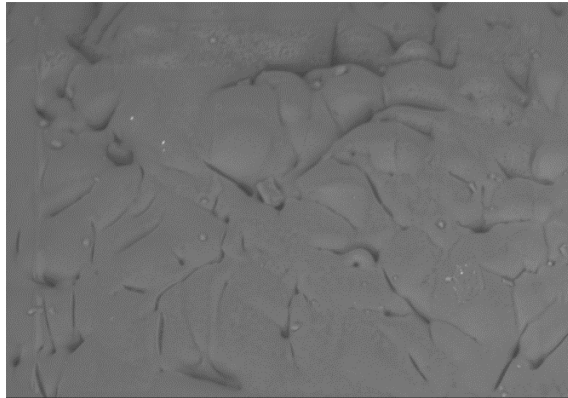
unverändert

Struktur nach der Gefriertrocknung

Nach 24h bei 70% rH, 40 °C

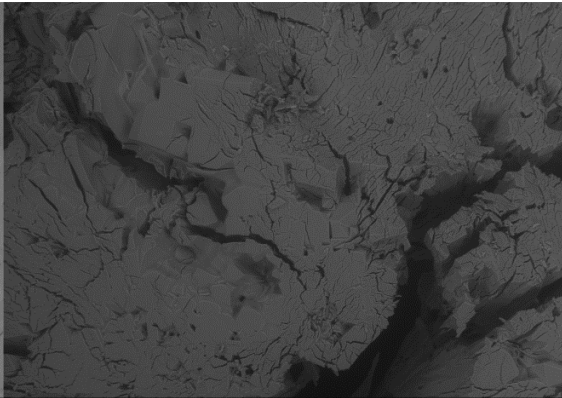
Nach 9 Monaten bei 45% rH, RT

20% Lactitol



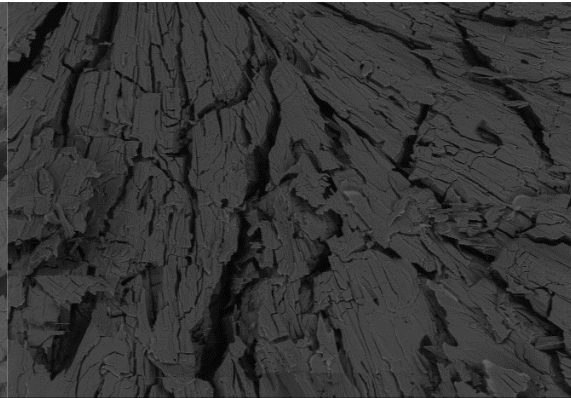
20µm* EHT = 12.60 kV Signal A = QBSD WD = 9.0 mm Mag = 303 X

kompakt



100µm* EHT = 13.79 kV Signal A = QBSD WD = 10.0 mm Mag = 119 X

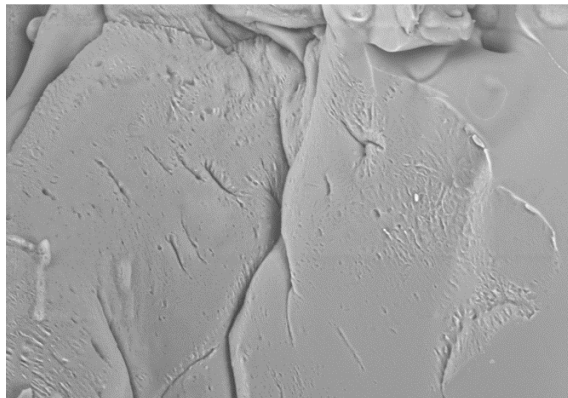
unverändert



100µm* EHT = 14.27 kV Signal A = QBSD WD = 9.5 mm Mag = 102 X

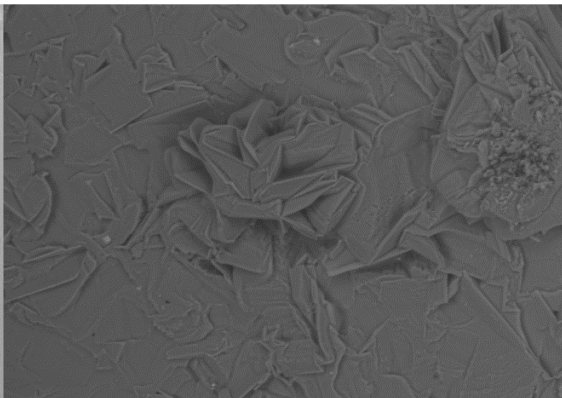
Unverändert

20% Saccharose



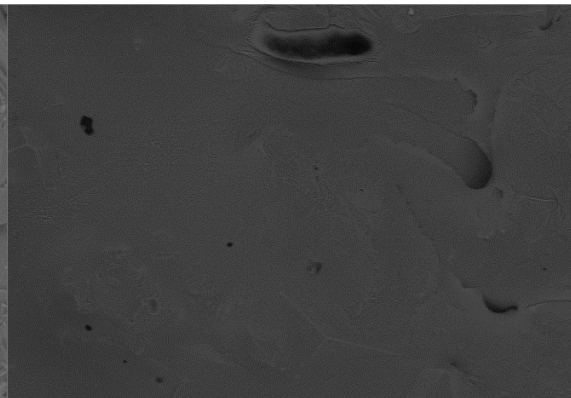
20µm* EHT = 15.22 kV Signal A = QBSD WD = 7.0 mm Mag = 303 X

kompakt



20µm* EHT = 13.79 kV Signal A = QBSD WD = 10.0 mm Mag = 303 X

unverändert



100µm* EHT = 14.66 kV Signal A = QBSD WD = 9.0 mm Mag = 101 X

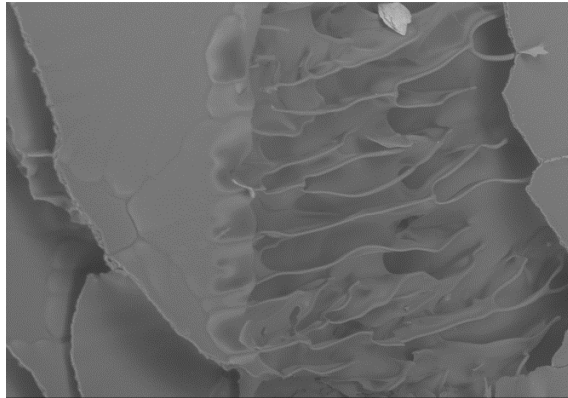
unverändert

Struktur nach der Gefriertrocknung

Nach 24h bei 70% rH, 40 °C

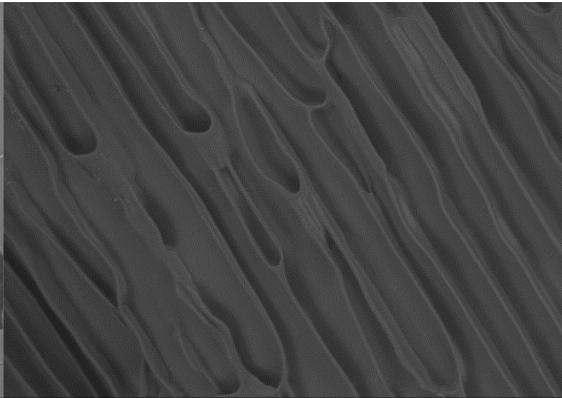
Nach 9 Monaten bei 45% rH, RT

10% Klucel EF



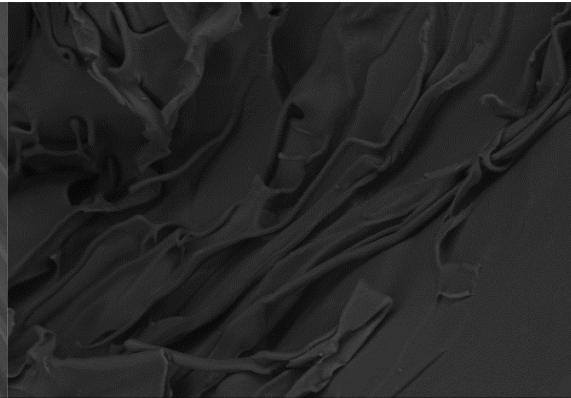
20µm* EHT = 13.79 kV Signal A = QBSD WD = 7.5 mm Mag = 191 X

kompakt, tw. porös



20µm* EHT = 13.79 kV Signal A = QBSD WD = 9.0 mm Mag = 202 X

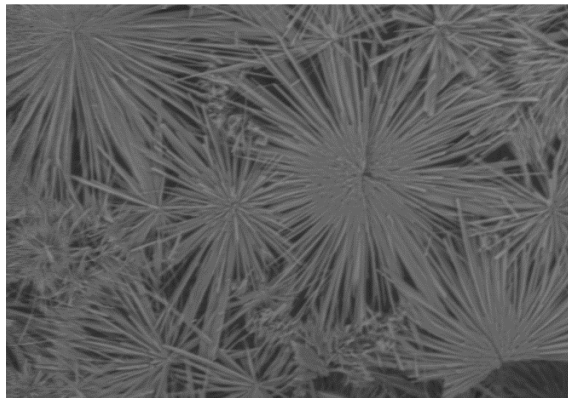
unverändert



20µm* EHT = 14.66 kV Signal A = QBSD WD = 7.5 mm Mag = 293 X

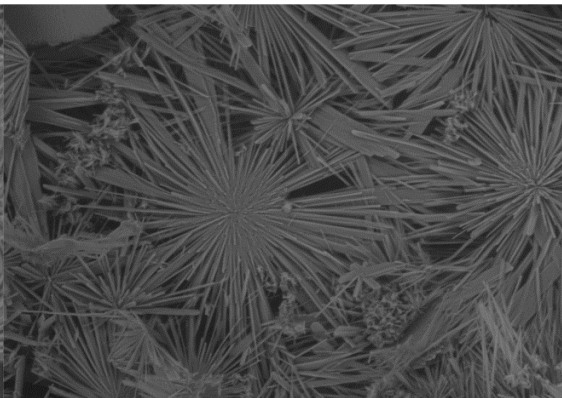
Unverändert

10% Mannit



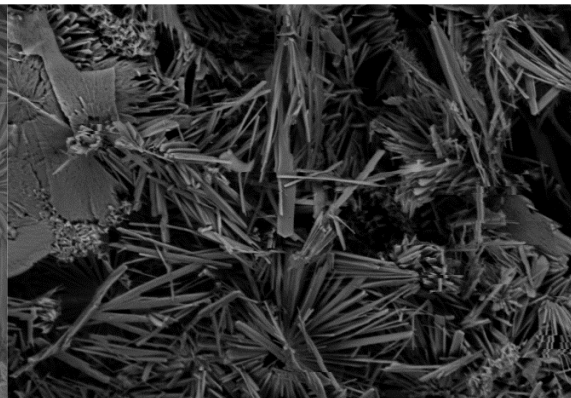
20µm* EHT = 15.22 kV Signal A = QBSD WD = 10.0 mm Mag = 291 X

pulvrig, porös



20µm* EHT = 13.79 kV Signal A = QBSD WD = 8.5 mm Mag = 291 X

unverändert



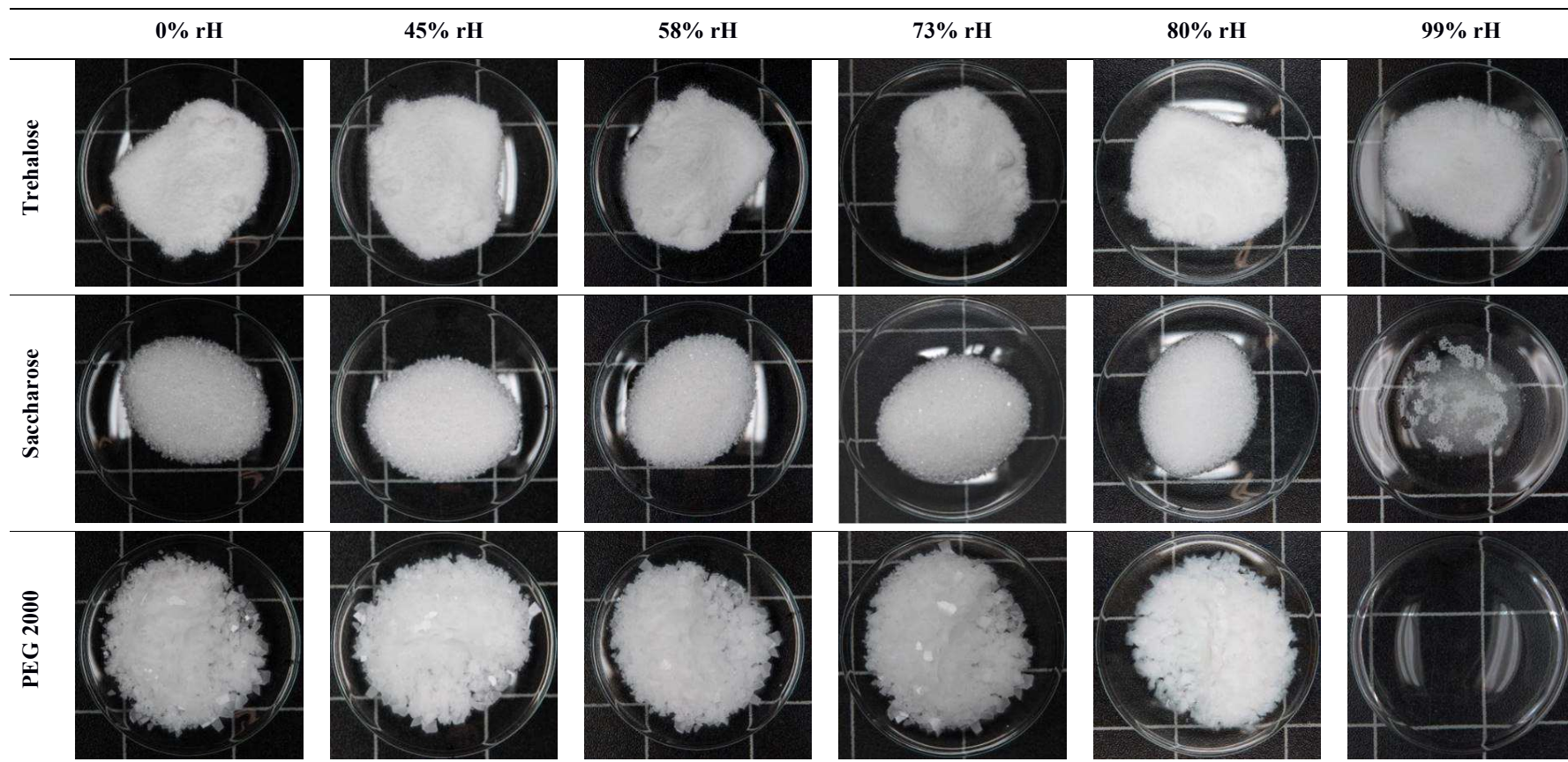
20µm* EHT = 15.00 kV Signal A = QBSD WD = 8.5 mm Mag = 298 X

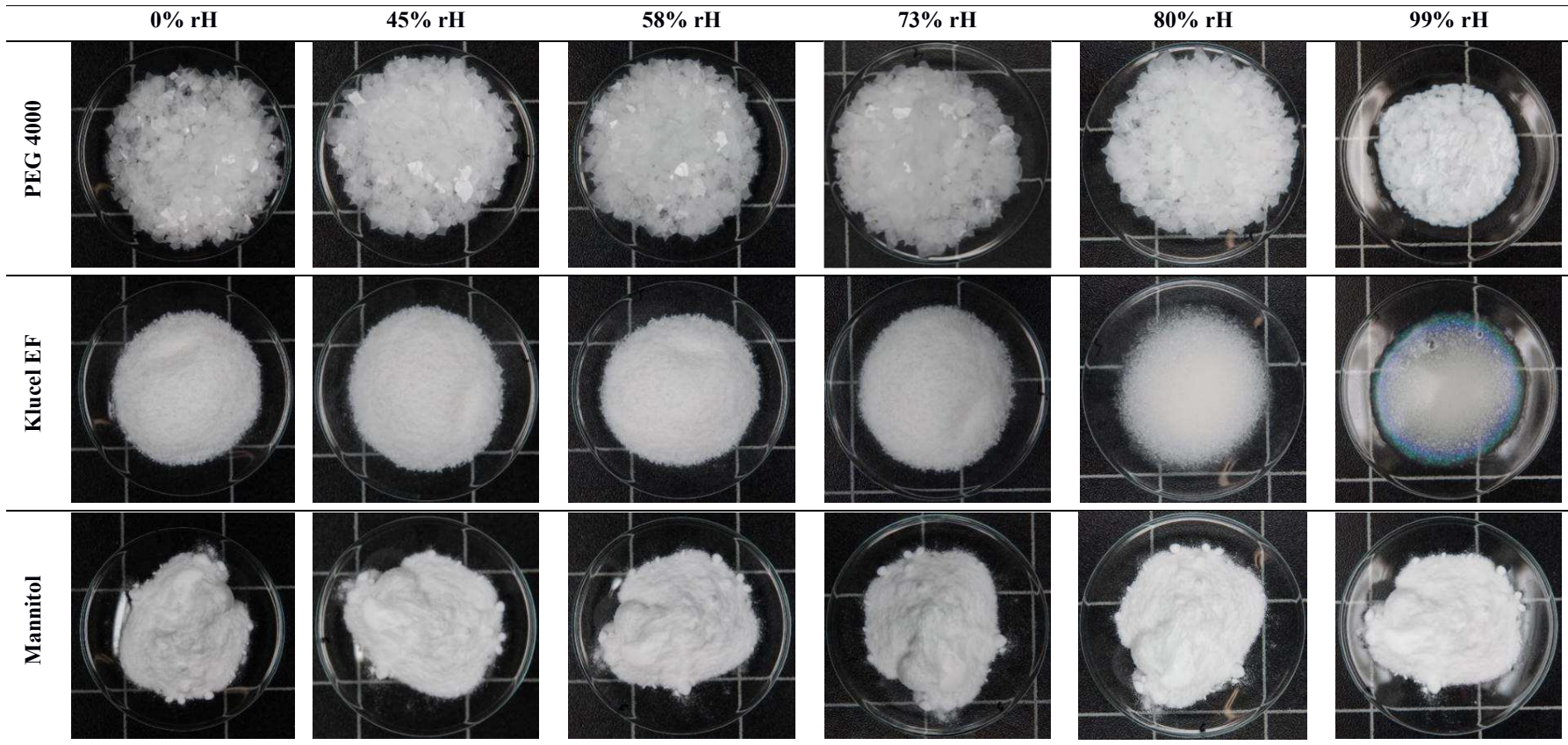
unverändert

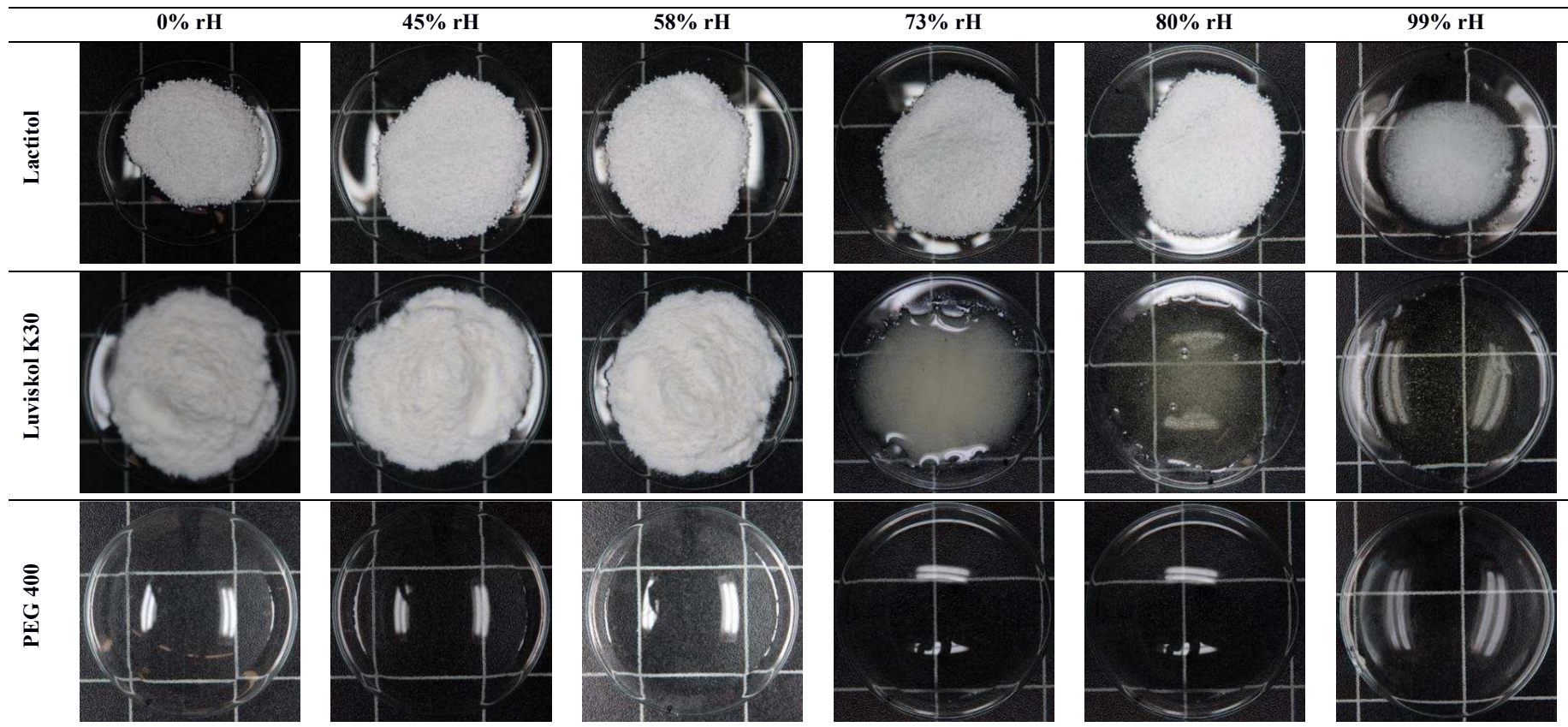
11.3.7 Hygroskopizität der Konservierungsmittel

Tabelle 37: Ergebnisse der Gewichtszunahmen in Abhängigkeit von rH; n=3.

RH in %	Mw [g]	Stabw	Mw [g]	Stabw	Mw [g]	Stabw	Mw [g]	Stabw	Mw [g]	Stabw	Mw	Stabw
	0		44		59		73		80		100	
Treha	3,982	0,025	4,001	0,001	4,001	0,000	4,004	0,001	4,020	0,001	4,546	0,337
Saccharose	3,997	0,005	3,996	0,005	3,997	0,005	3,997	0,005	4,542	0,674	6,673	0,929
PEG 2000	3,996	0,008	4,023	0,008	4,046	0,009	4,133	0,009	5,452	0,967	7,822	1,070
PEG 4000	3,992	0,008	4,011	0,008	4,021	0,008	4,048	0,008	4,253	0,045	6,164	0,330
Klucel EF	3,907	0,081	4,052	0,078	4,153	0,080	4,339	0,075	4,610	0,049	5,177	0,088
Mannitol	4,001	0,001	4,001	0,001	4,151	0,260	4,002	0,000	4,003	0,002	4,133	0,074
Lactitol	3,935	0,071	4,002	0,002	4,002	0,003	4,002	0,002	4,004	0,003	5,428	0,032
Luviskol K30	3,871	0,112	4,471	0,086	4,760	0,093	5,222	0,083	5,857	0,032	7,101	0,176
PEG 400	4,003	0,009	4,397	0,012	4,793	0,018	5,668	0,029	6,745	0,125	9,147	0,752







11.3.8 Thermische Analyse

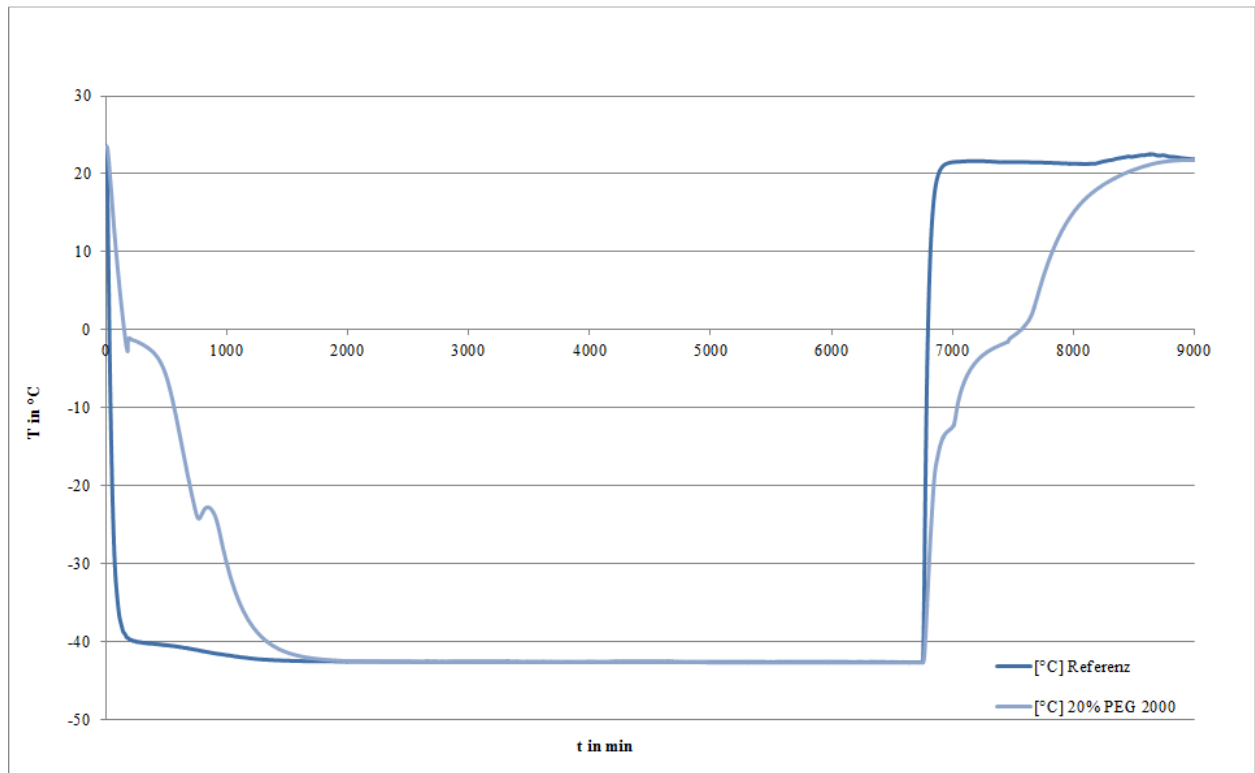


Abbildung 60: Einfrier- und Aufheizkurve von 20% (w/w) PEG 2000.

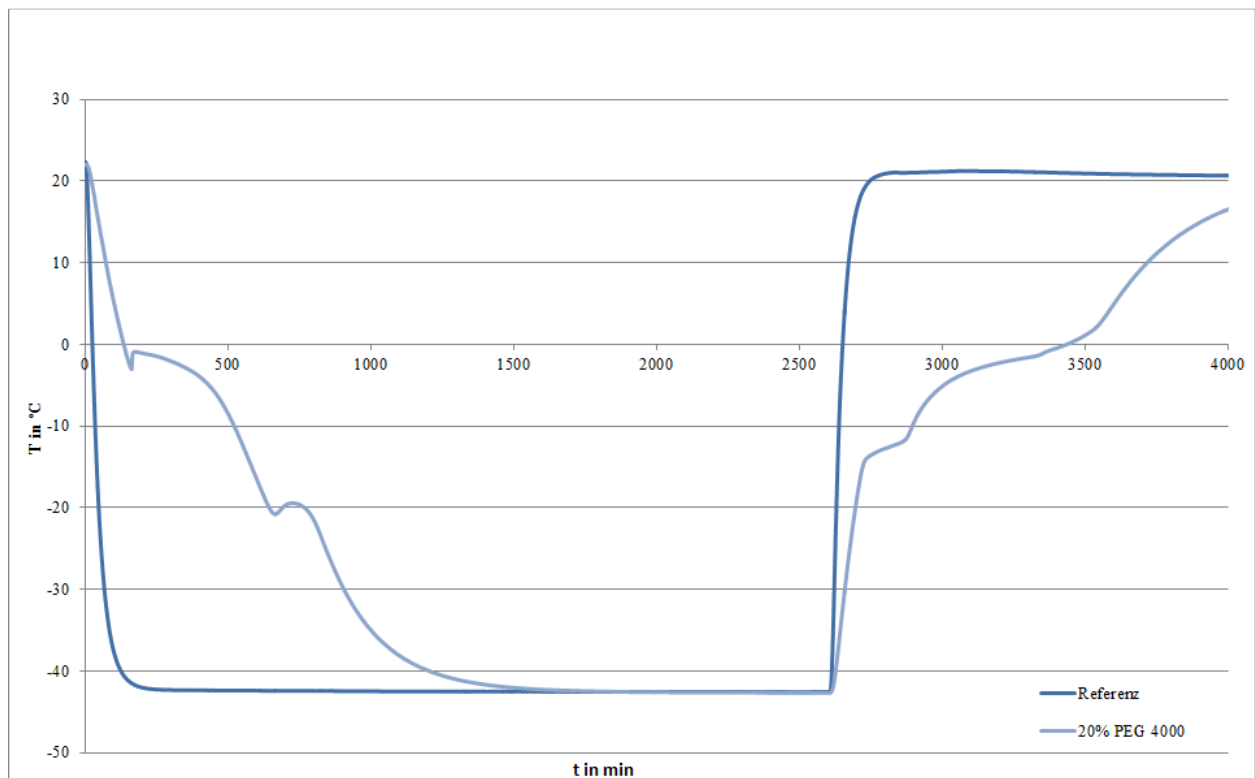


Abbildung 61: Einfrier- und Aufheizkurve von 20% (w/w) PEG 4000.

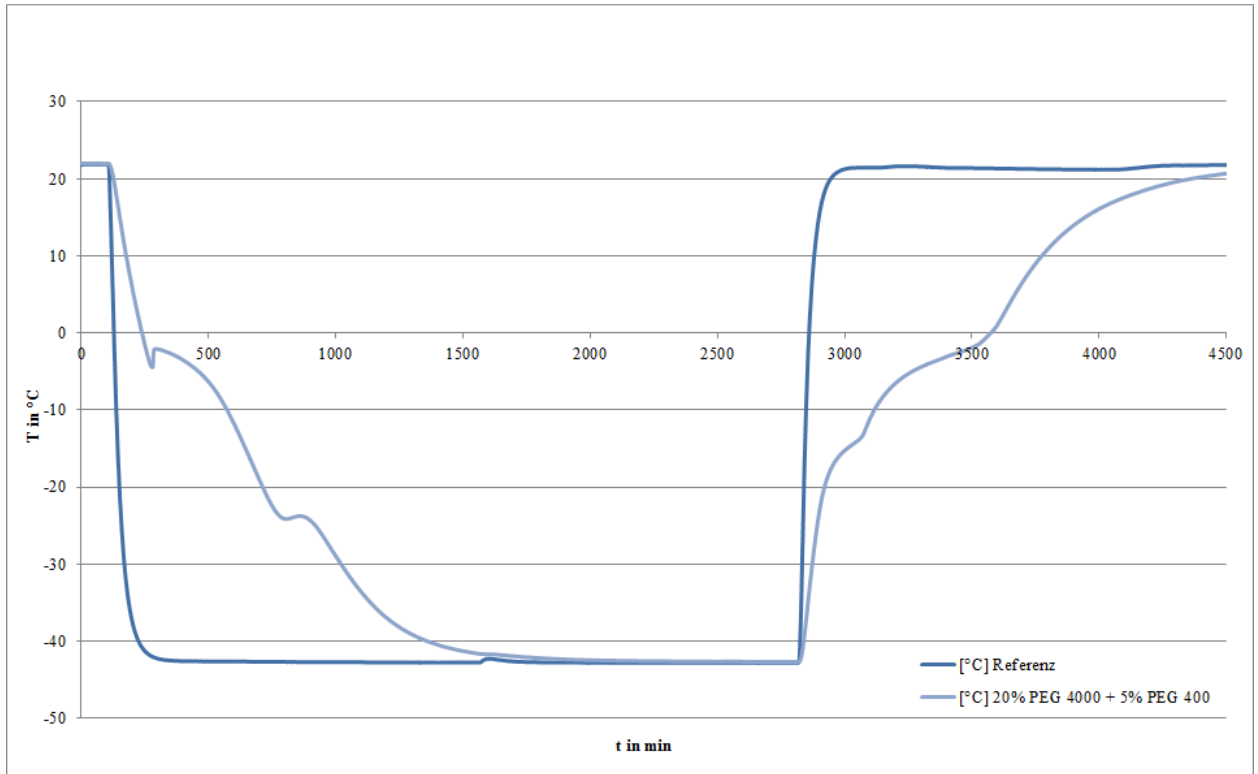


Abbildung 62: Einfrier- und Aufheizkurve von 20% (w/w) PEG 4000 + 5% PEG 400.

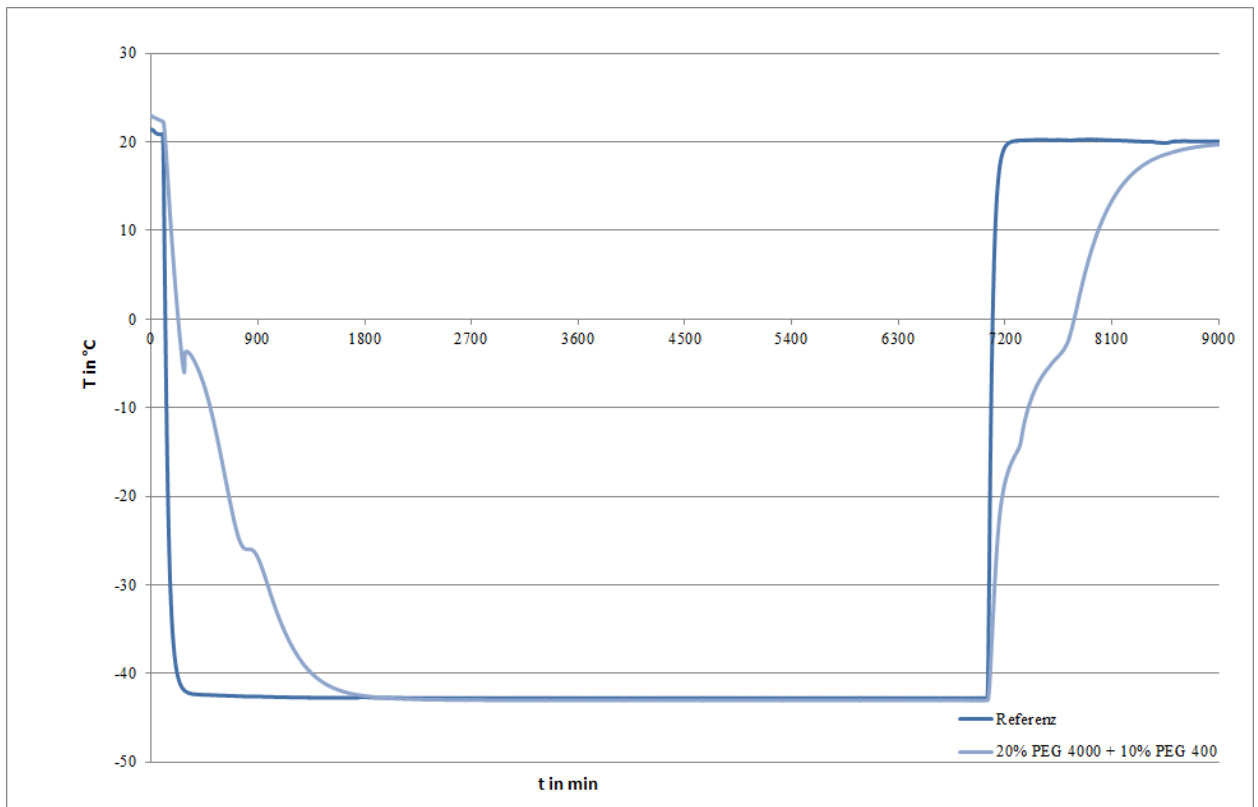


Abbildung 63: Einfrier- und Aufheizkurve von 20% (w/w) PEG 4000 + 10% PEG 400.

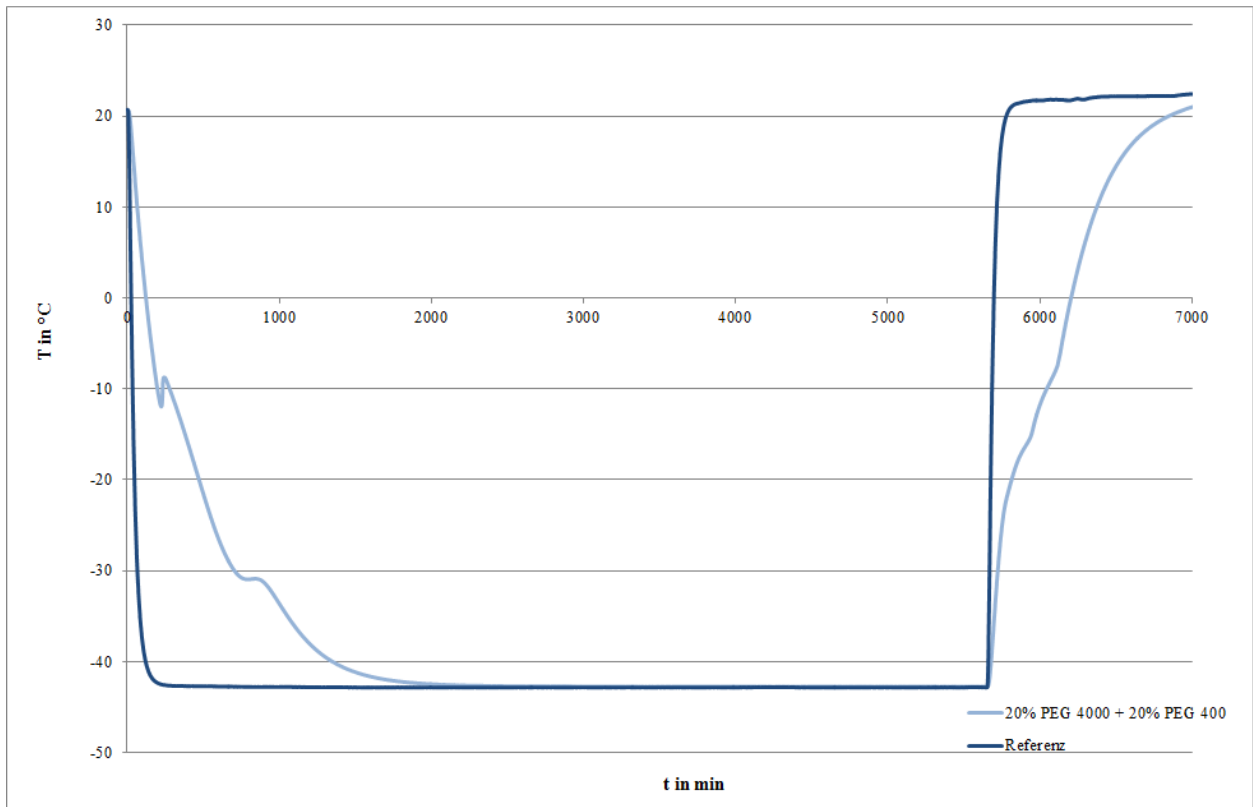


Abbildung 64: Einfrier- und Aufheizkurve von 20% (w/w) PEG 4000 + 20% PEG 400.

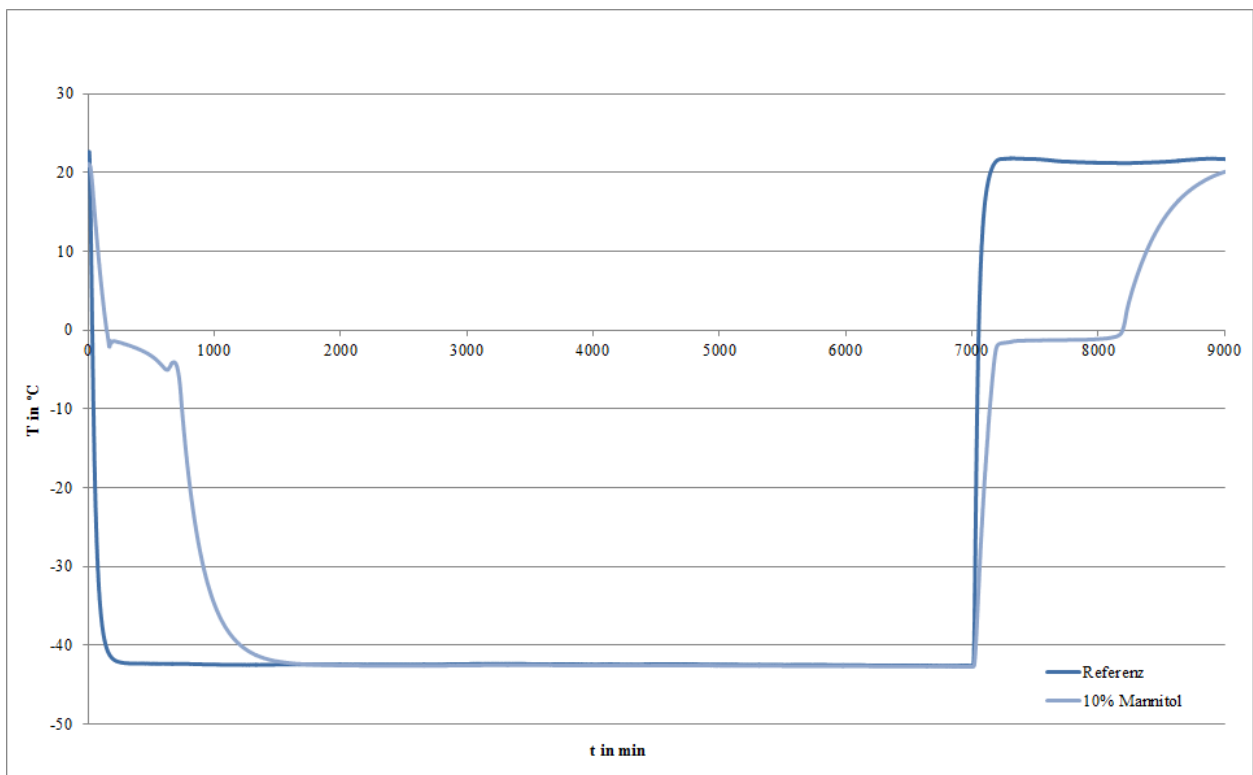


Abbildung 65: Einfrier- und Aufheizkurve von 10% (w/w) Mannitol.

11.3.9 Dynamische Differenzkalorimetrie

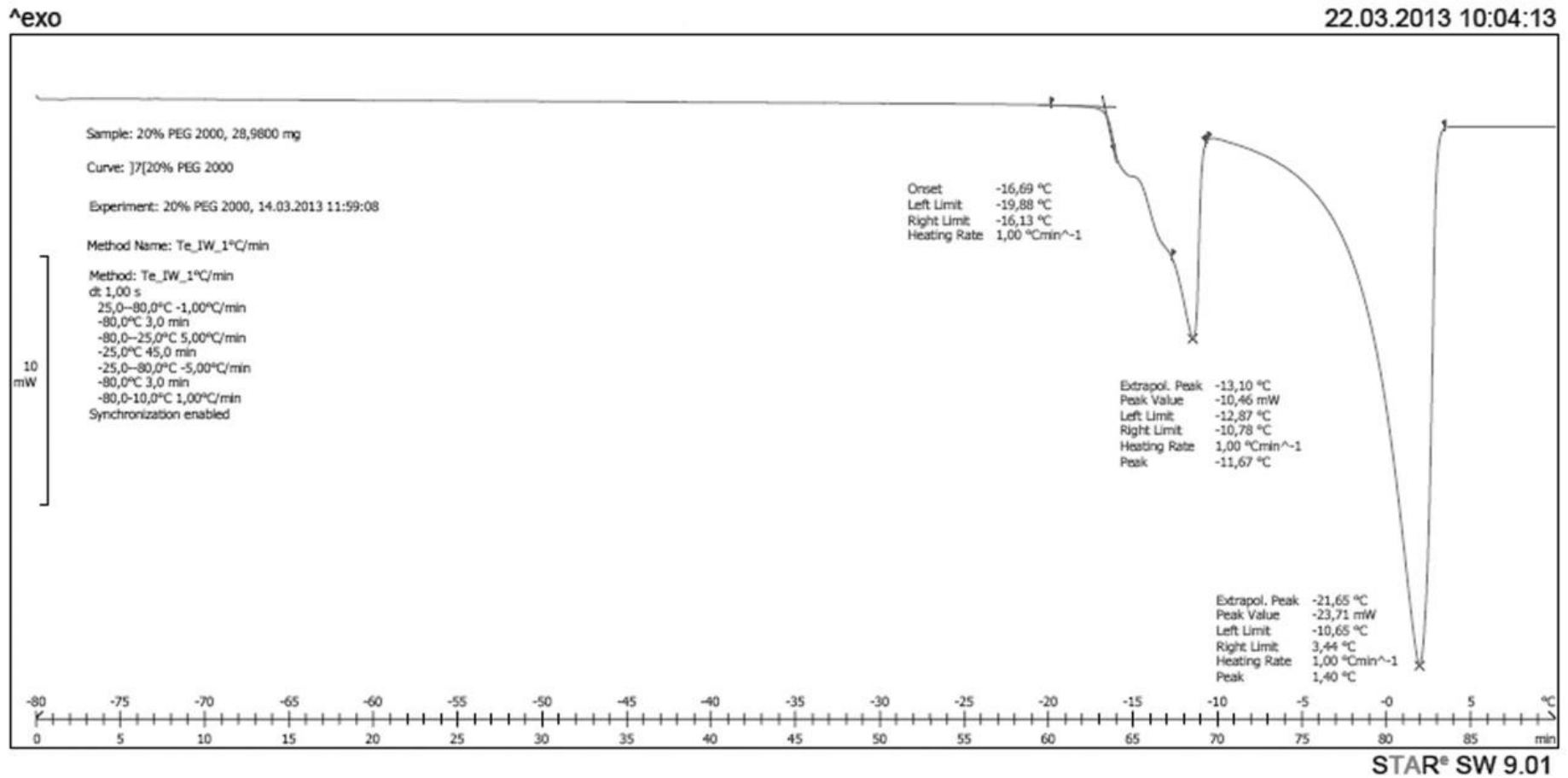


Abbildung 66: Thermogramm einer wässrigen Lösung aus PEG 20% 2000 (w/w).

^exo

22.03.2013 10:38:05

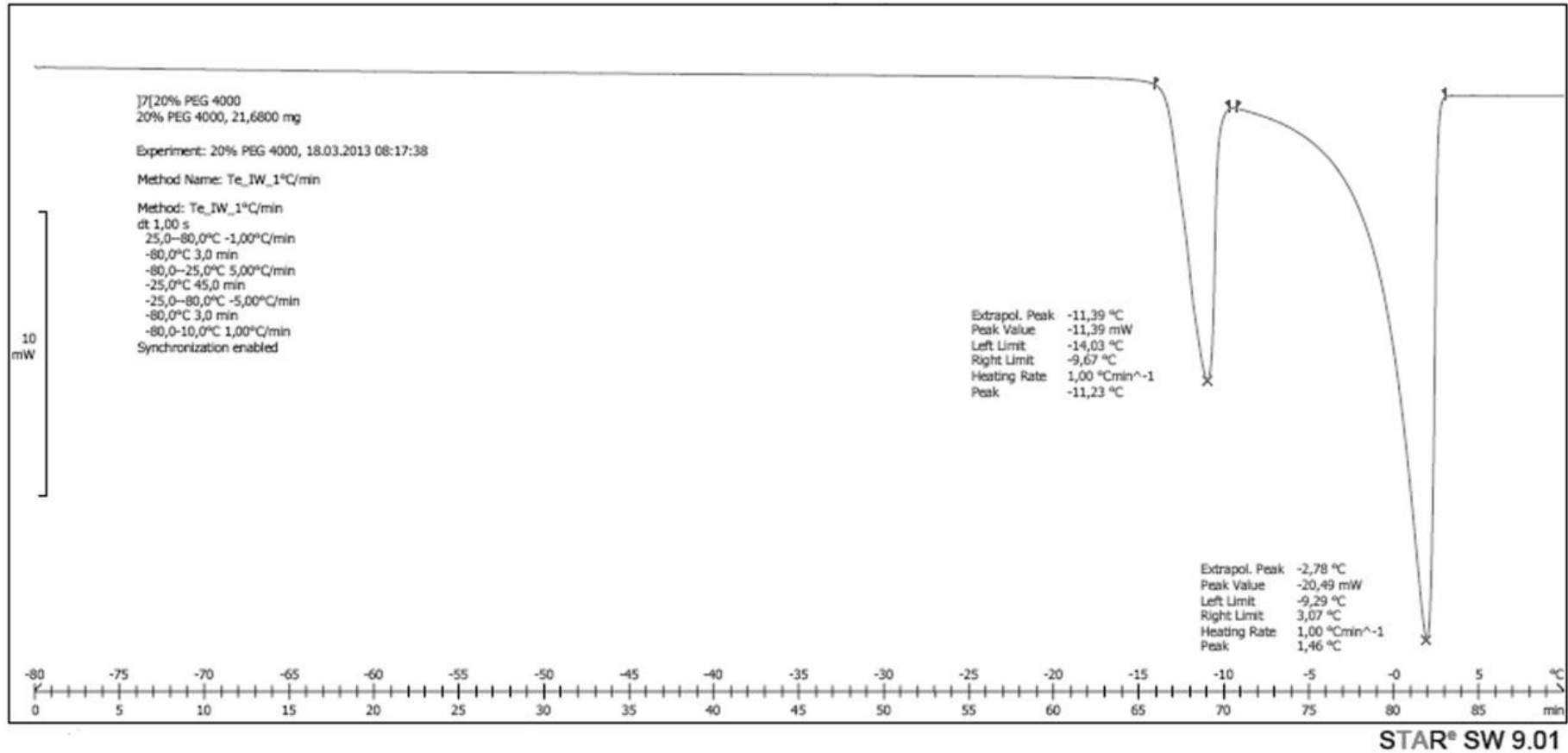


Abbildung 67: Thermogramm einer wässrigen Lösung aus 20% PEG 4000 (w/w).

^exo

19.03.2013 15:33:45

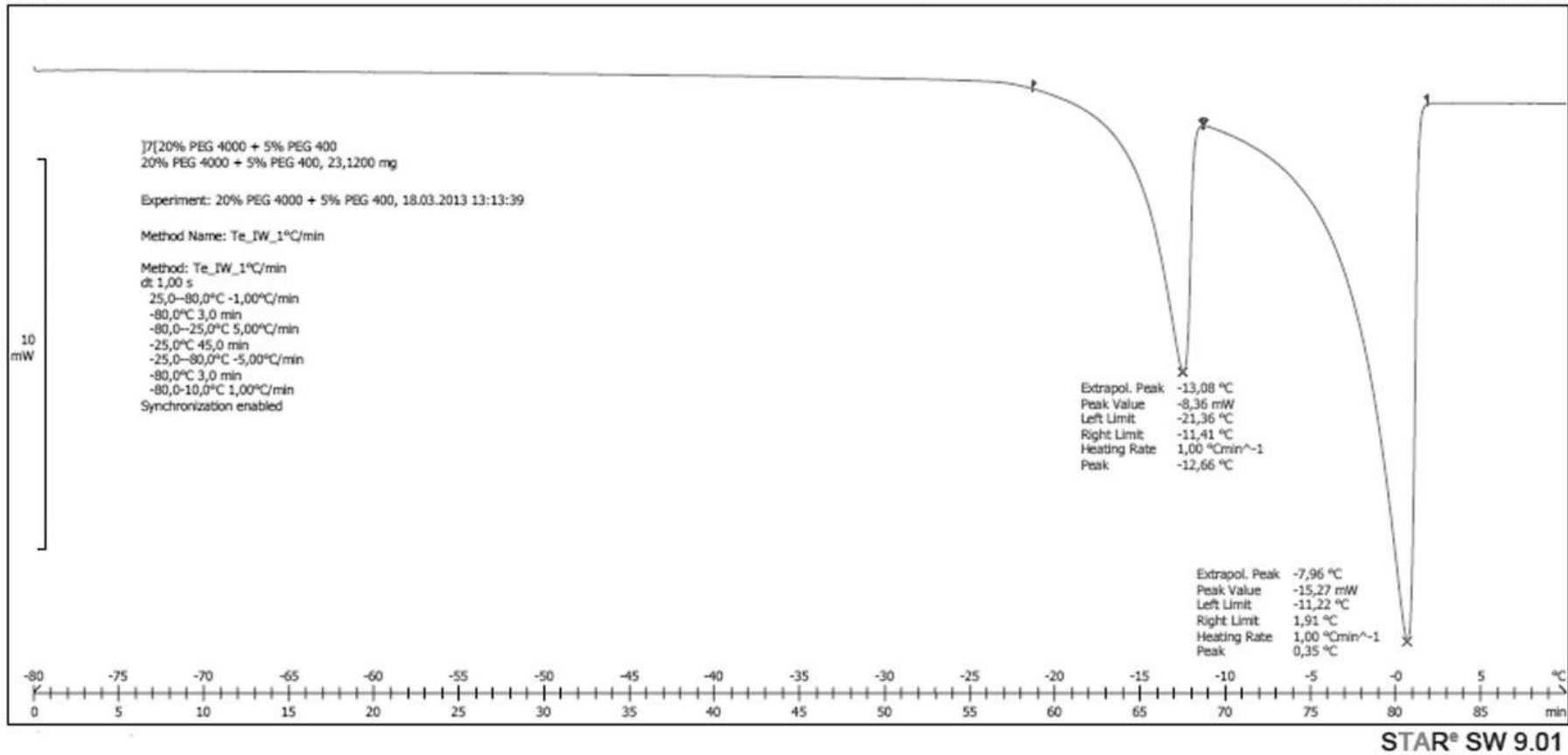


Abbildung 68: Thermogramm einer wässrigen Lösung aus 20% PEG 4000 + 5% PEG 400 (w/w/w).

^exo

22.03.2013 11:48:24

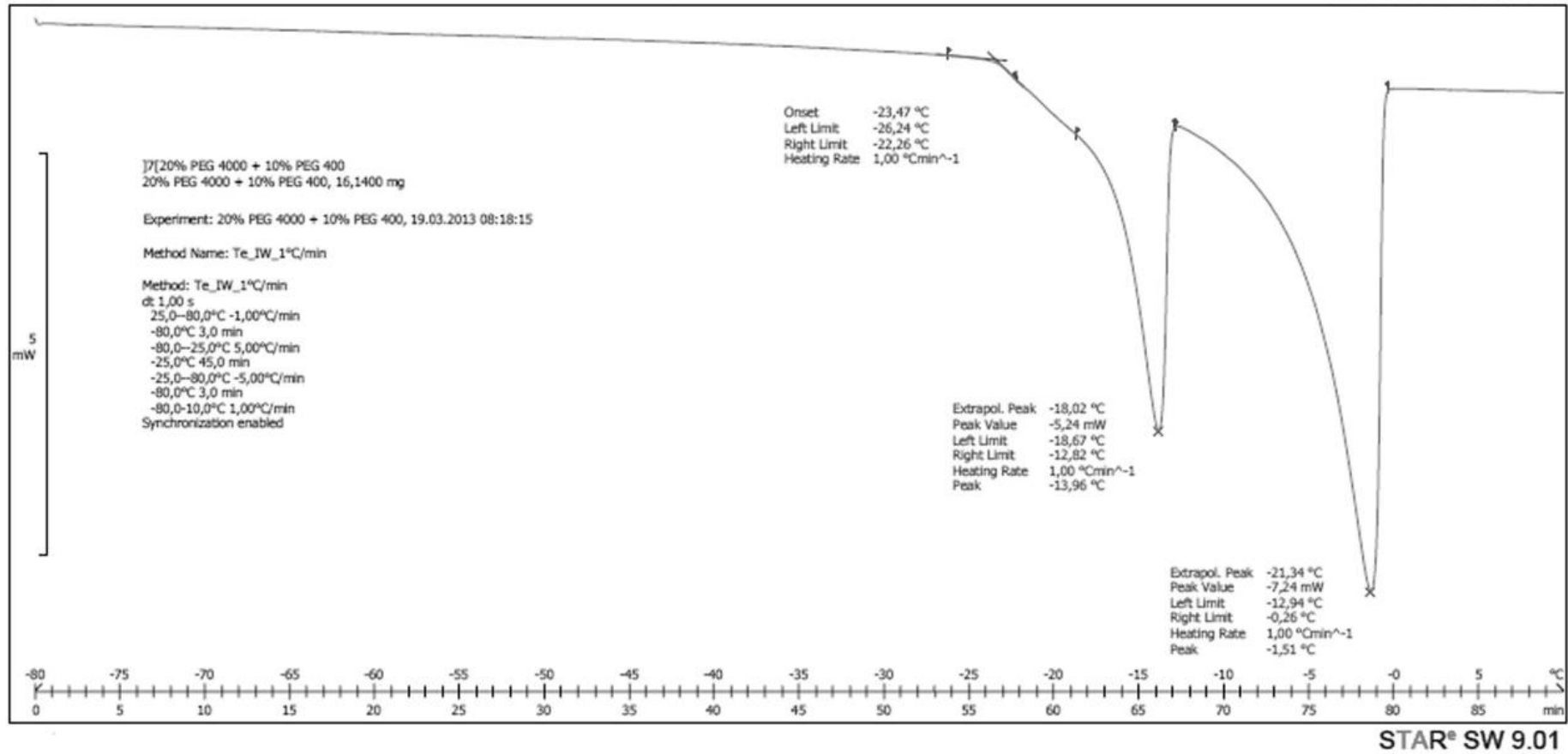


Abbildung 69: Thermogramm einer wässrigen Lösung aus 20% PEG 4000 + 10% PEG 400 (w/w/w).

^exo

22.03.2013 12:18:58

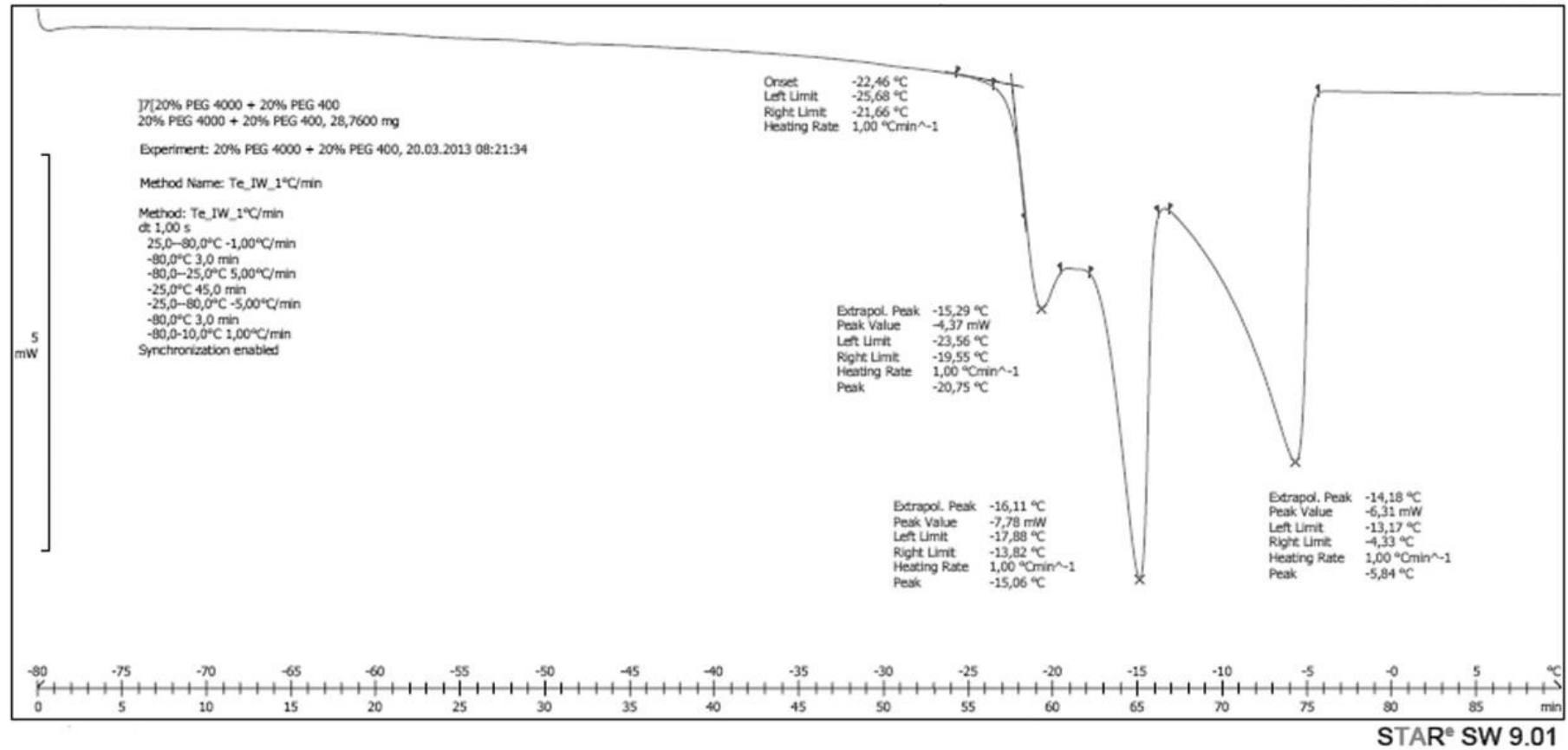


Abbildung 70: Thermogramm einer wässrigen Lösung aus 20% PEG 4000+20% PEG 400 (w/w/w).

^exo

17.09.2013 13:56:34

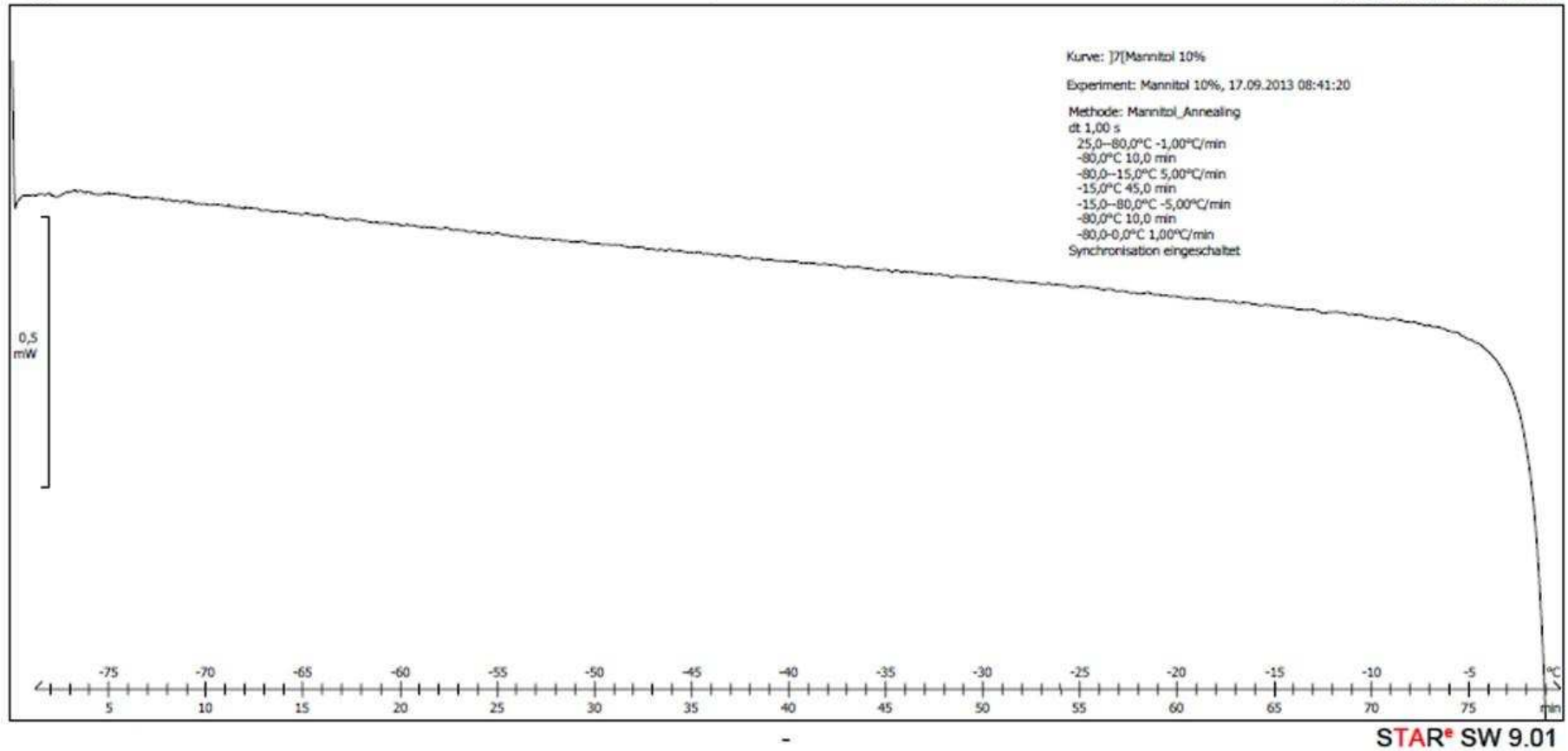


Abbildung 71: Thermogramm einer wässrigen Lösung aus 10% Mannitol (w/w).

^exo

12.09.2013 15:30:55

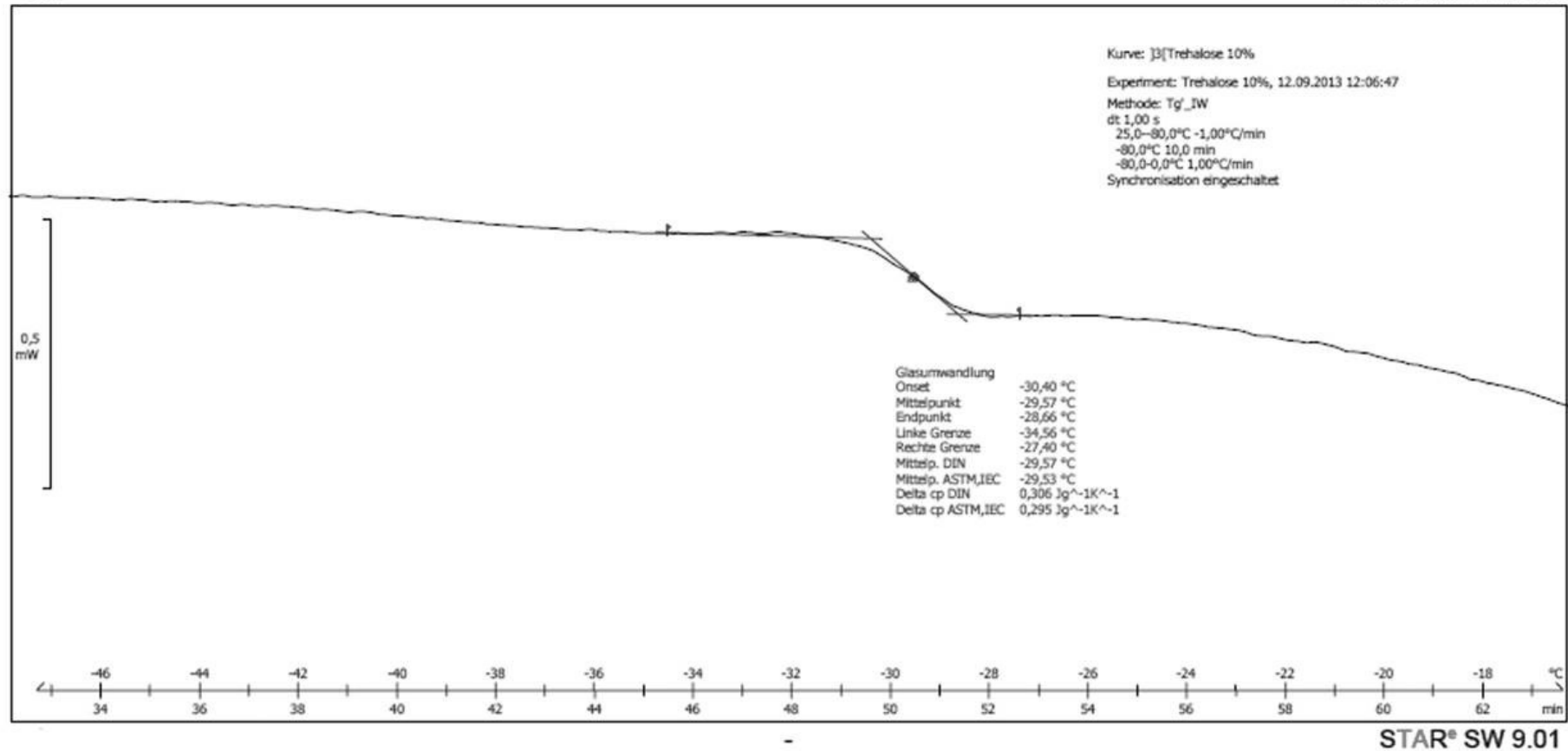


Abbildung 72: Thermogramm einer wässrigen Lösung aus 10% Trehalose (w/w).

^exo

22.03.2013 12:49:44

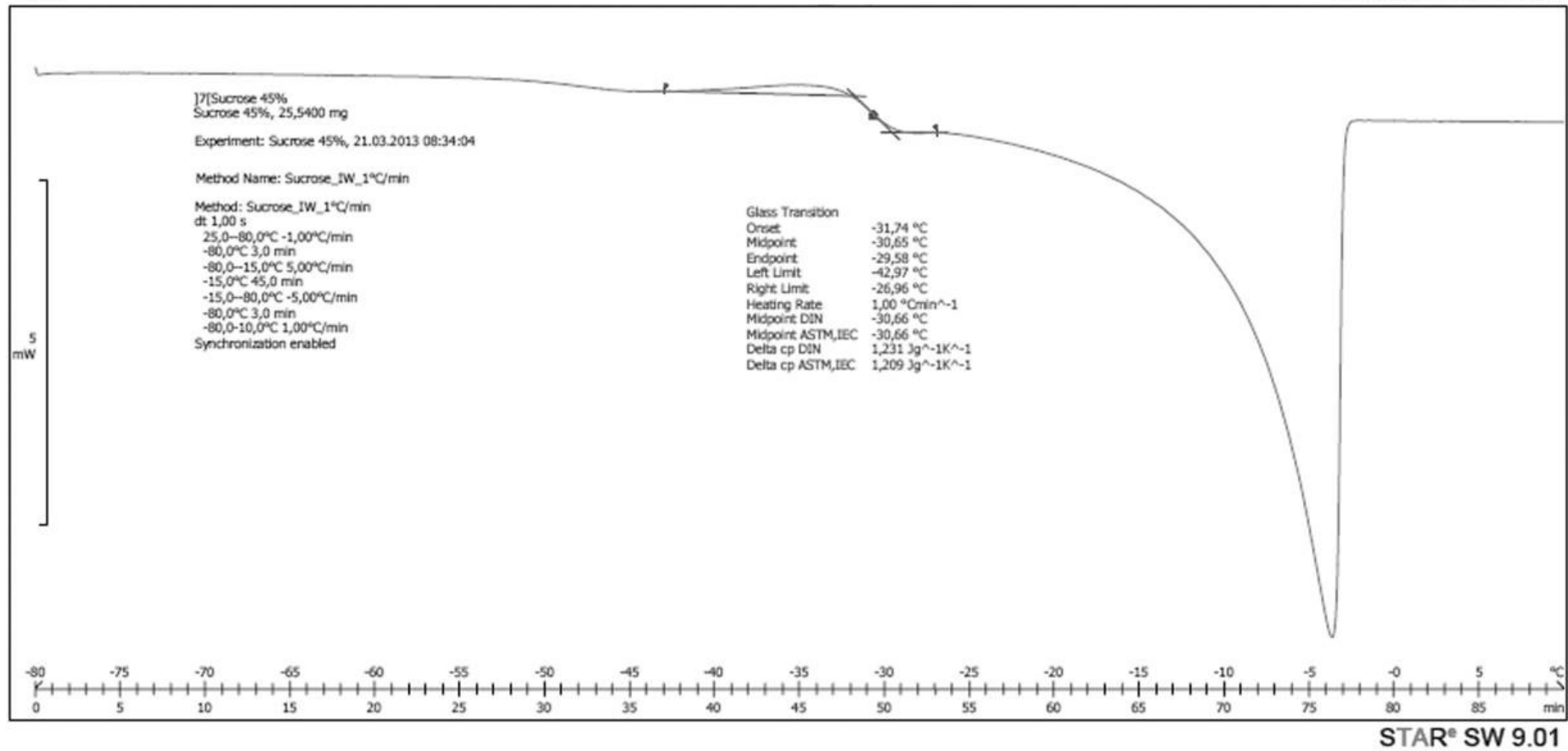


Abbildung 73: Thermogramm einer wässrigen Lösung aus 45% Saccharose (w/w).

^exo

16.09.2013 13:41:26

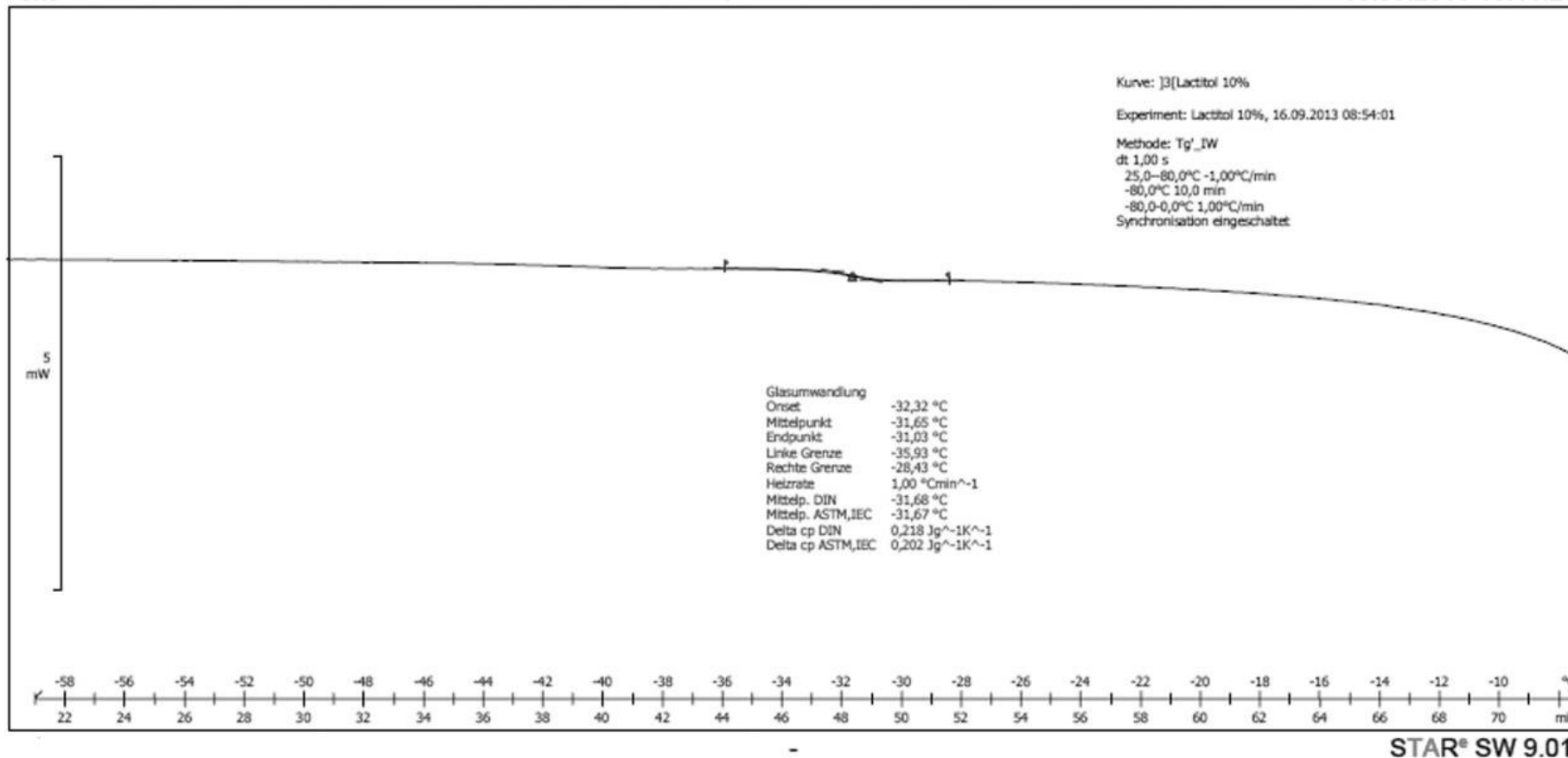


Abbildung 74: Thermogramm einer wässrigen Lösung aus 10% Lactitol (w/w).

^exo

16.09.2013 09:01:15

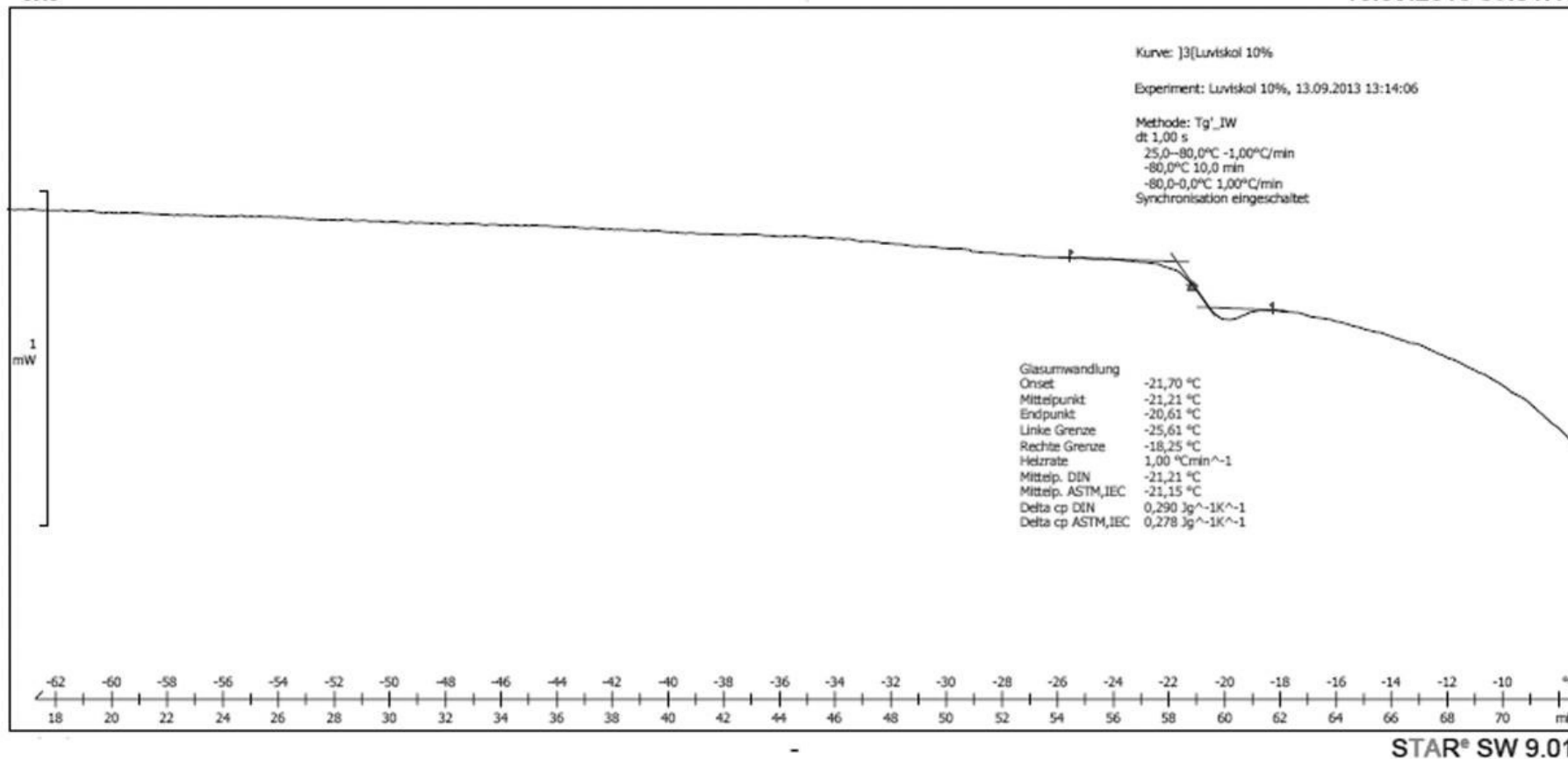


Abbildung 75: Thermogramm einer wässrigen Lösung aus 10% Luviskol (w/w)

^exo

17.09.2013 13:45:35

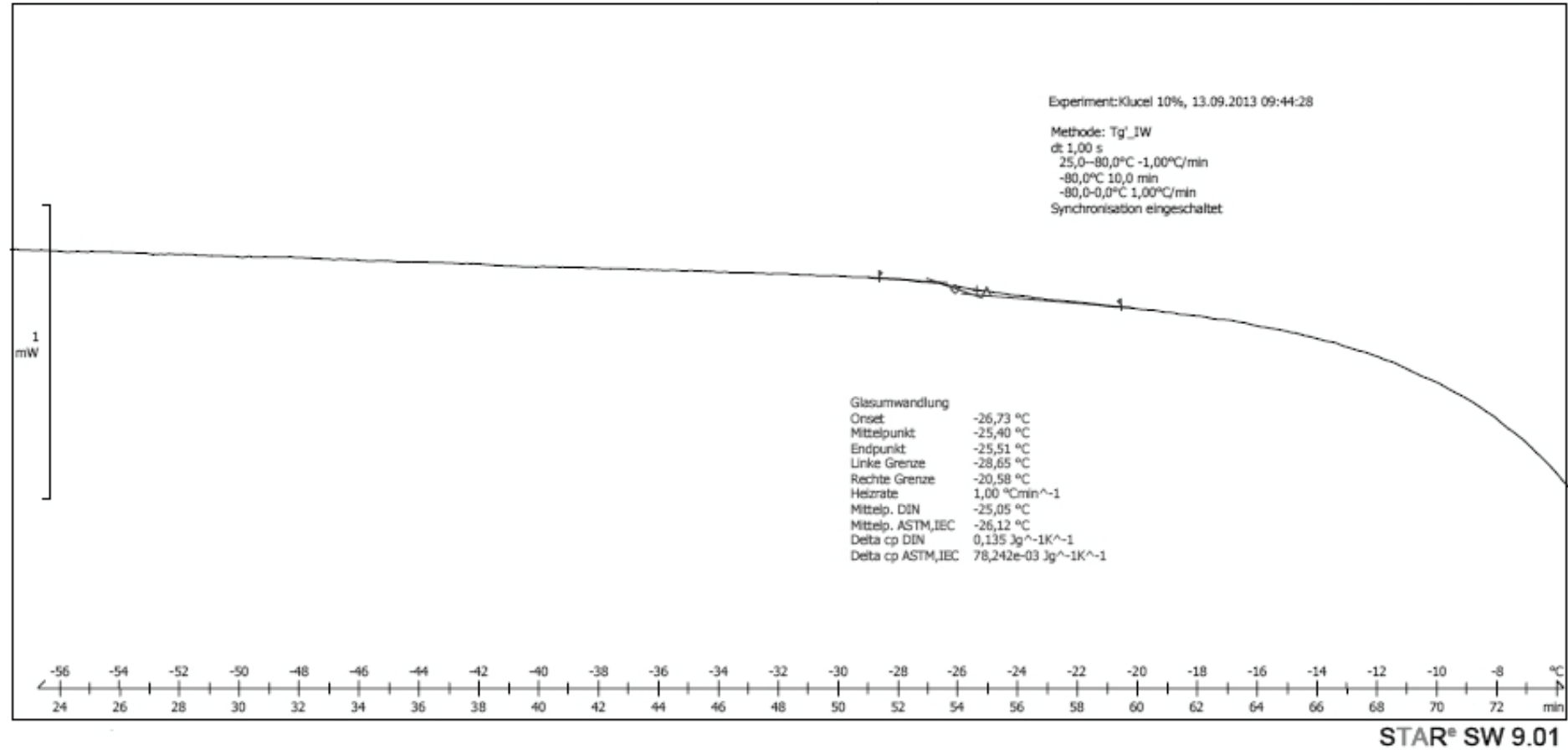


Abbildung 76: Thermogramm einer wässrigen Lösung aus 10% Klucel (w/w).

11.3.10 Gefriertrocknungsmikroskopie

Messung	#1	#2	#3	Mw	Stabw
20% PEG 2000					
T _c onset [°C]	-18,1	-18,8	-18,6	-18,5	0,4
T _c full [°C]	-17,5	-17,5	-17,2	-17,4	0,2
40% PEG 2000					
T _c onset [°C]	-18,8	-19,0	-19,6	-19,1	0,4
T _c full [°C]	-18,2	-18,4	-18,5	-18,4	0,2
20% PEG 4000					
T _c onset [°C]	-15,3	-17,2	-16,0	-16,2	1,0
T _c full [°C]	-14,3	-16,4	-15,3	-15,3	1,1
20% PEG 4000 + 5% PEG 400					
T _c onset [°C]	-19,1	-19,7	-19,6	-19,5	0,3
T _c full [°C]	-18,4	-18,1	-18,4	-18,3	0,2
20% PEG 4000 + 10% PEG 400					
T _c onset [°C]	-20,7	-21	-18,4	-20,0	1,4
T _c full [°C]	-17,0	-18,7	-17,7	-17,8	0,9
20% PEG 4000 + 20% PEG 400					
T _c onset [°C]	-36	-25,1	-28,6	-29,9	5,6
T _c full [°C]	-30,4	-23,2	-23,1	-25,6	4,2
10% D-Mannitol					
T _{eu} onset [°C]	-1,4	-1,7	-1,2	-1,4	0,3
T _{eu} full [°C]	-1,0	-1,3	-1,0	-1,1	0,2
20% Trehalose					
T _c onset [°C]	-28,4	-30,4	-29,7	-29,5	1,0
T _c full [°C]	-25,6	-26,9	-26,7	-26,4	0,7
20% Sucrose					
T _c onset [°C]	-29,9	-29,2	-29,2	-29,4	0,4
T _c full [°C]	-29,5	-29,0	-29,0	-29,2	0,3
20% Sucrose + 0,2% Parmetol DF 35					
T _c onset [°C]	-35,6	-35,1	-34,8	-35,2	0,4
T _c full [°C]	-33,7	-33,3	-33,0	-33,3	0,4
20% Lactitol					
T _c onset [°C]	-32,2	-32,2	-32,8	-32,4	0,8
T _c full [°C]	-30,0	-31,4	-30,6	-30,7	1,0
20% Luviskol K30					
T _c onset [°C]	-21,0	-21,2	-20,6	-20,9	0,3
T _c full [°C]	-20,0	-20,3	-19,4	-19,9	0,5

11.3.11 Messungen der Konservierung mittels Pulverdiffraktometrie

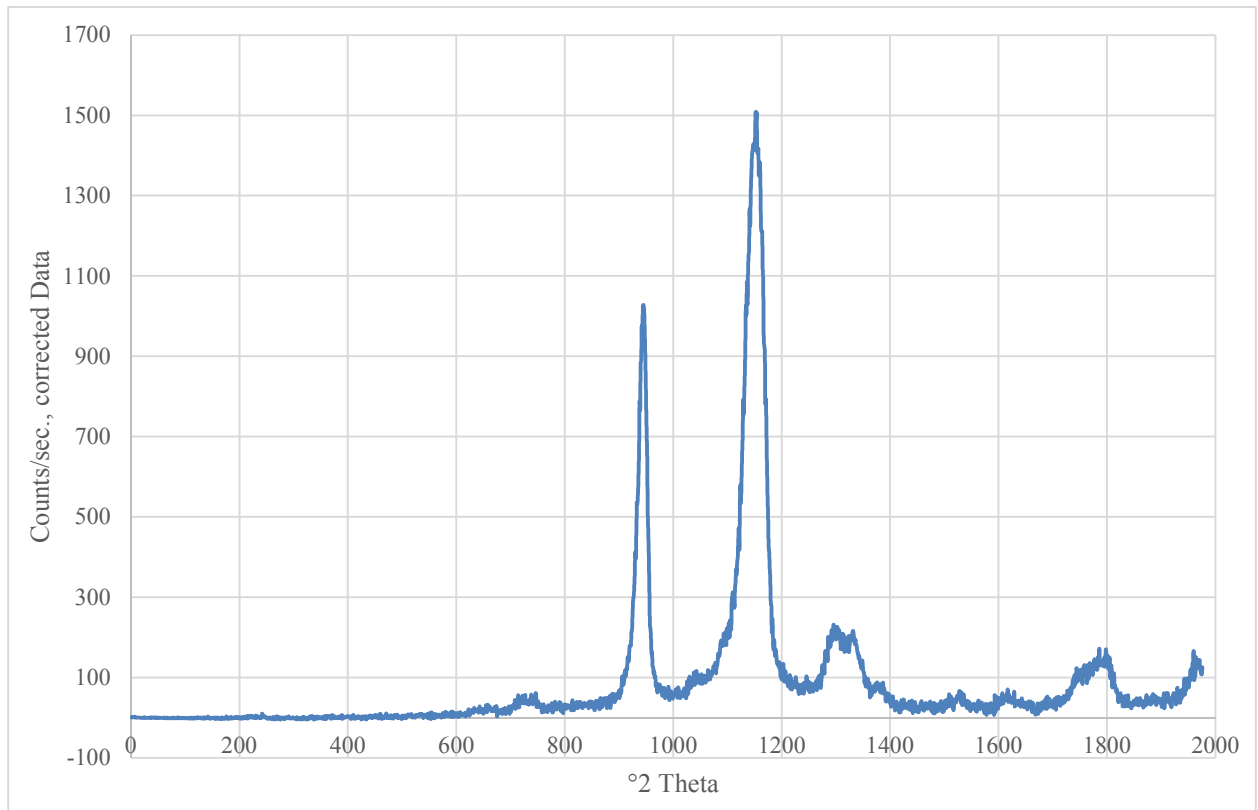


Abbildung 77 XRD-Spektrum von 20% PEG 2000, gefriergetrocknet (Counts/sec., corrected Data)

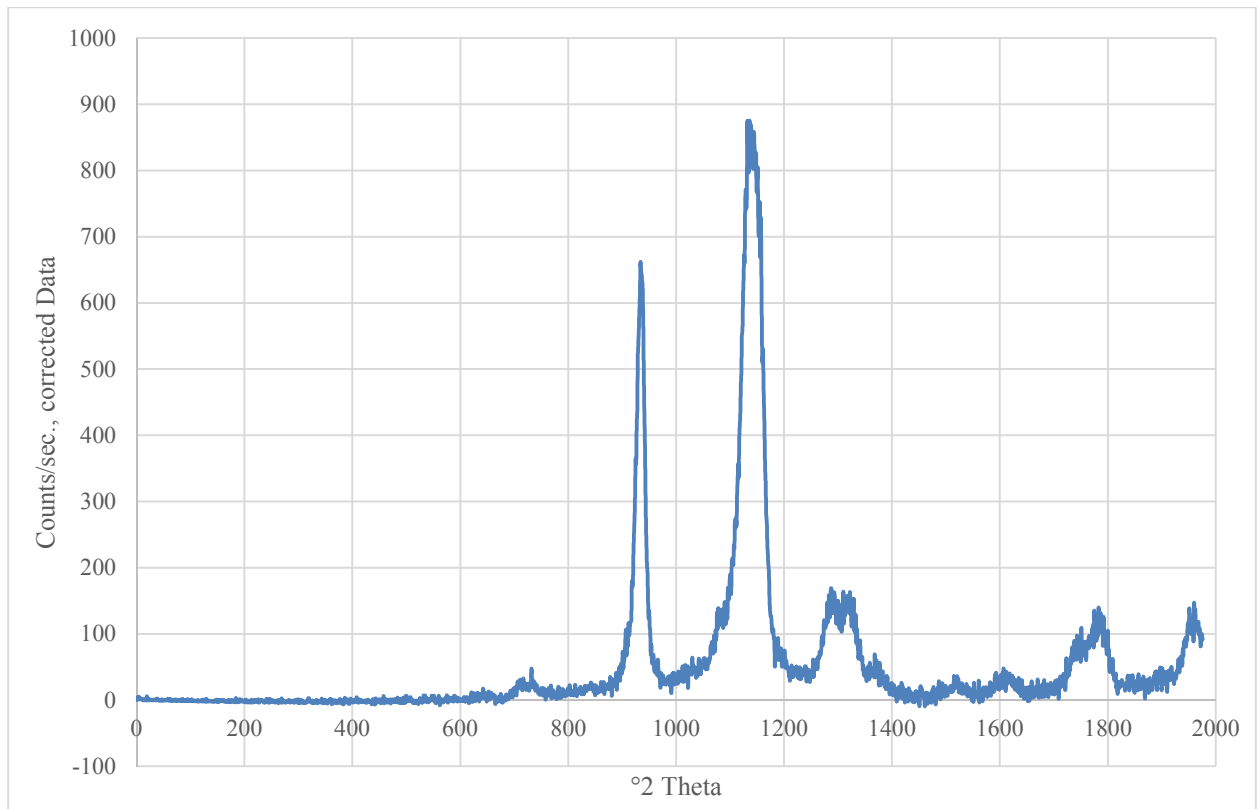


Abbildung 78 XRD-Spektrum von 20% PEG 4000, gefriergetrocknet (Counts/sec., corrected Data)

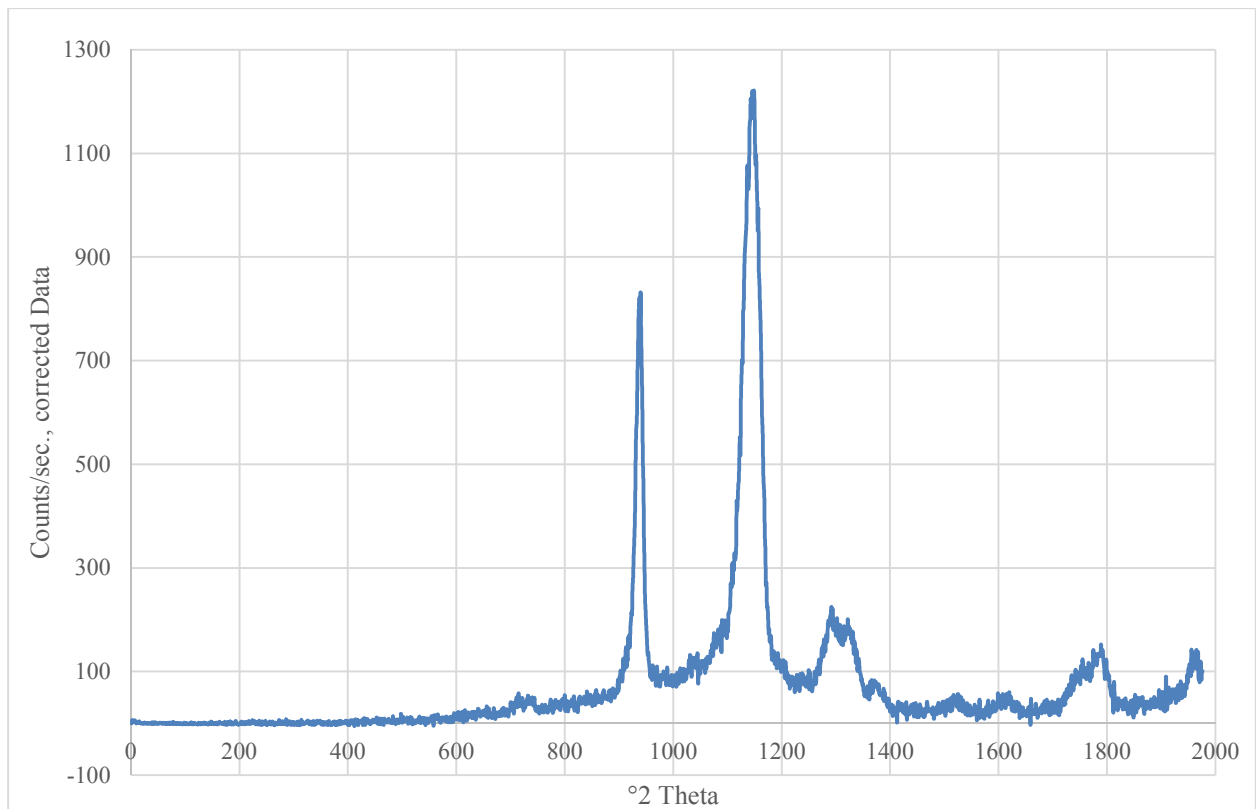


Abbildung 79: XRD-Spektrum von 20 PEG 4000 + 5% PEG 400, gefriergetrocknet (Counts/sec., corrected Data)

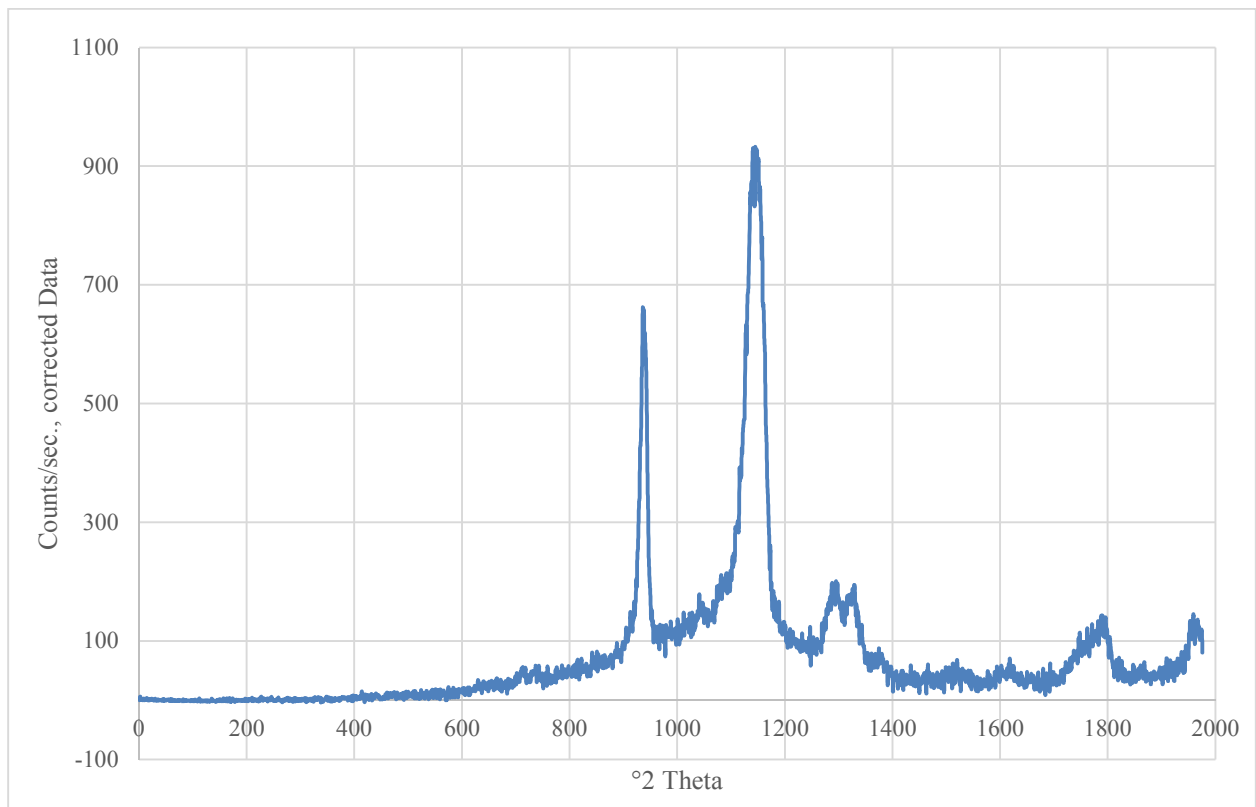


Abbildung 80: XRD-Spektrum von 20 PEG 4000 + 10% PEG 400, gefriergetrocknet.

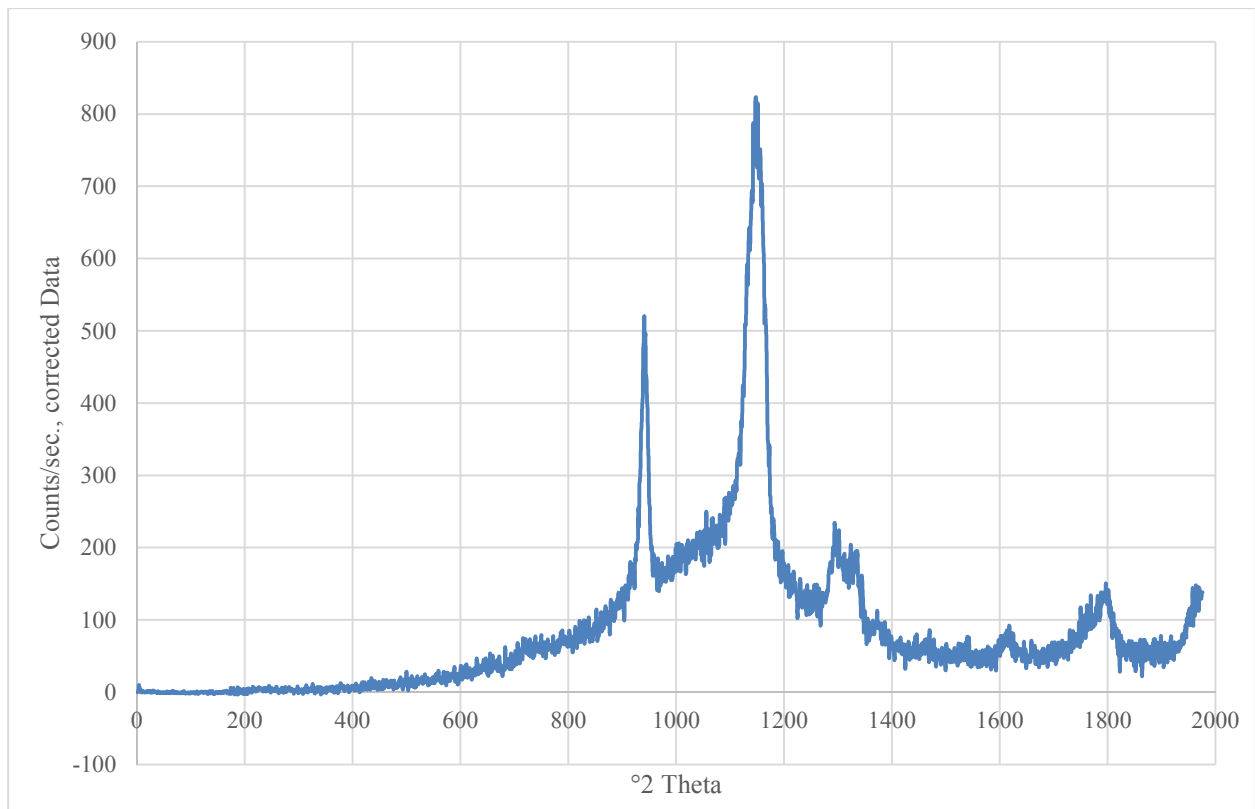


Abbildung 81: XRD-Spektrum von 20% PEG 4000 + 20% PEG 400, gefriergetrocknet.

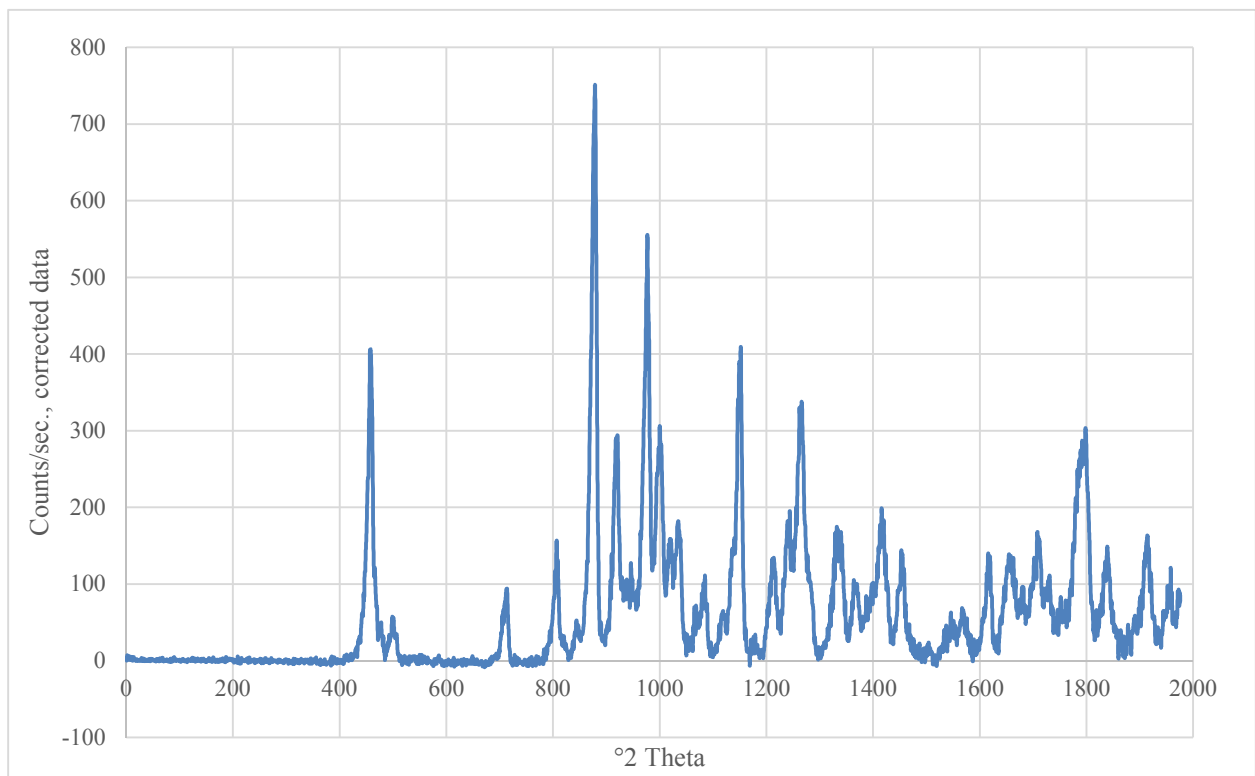


Abbildung 82: XRD-Spektrum von 10% D-Mannitol, gefriergetrocknet.

11.4 Probenmaterial

11.4.1 Fundnummern - Nachtrag

Es stellte sich erst im Nachhinein durch Abgleich der Fundnummer in der Datenbank der Feuchtbodenarchäologischen Abteilung des Landesamtes für Denkmalpflege in Hemmenhofen heraus, dass die dem untersuchten Eichenholz beigelegte Probennummer Si09L419/145-4 nicht korrekt war. Die der Probennummer zugeordnete Holzart ist ein Kernobstgewächs mit deutlich unterschiedlichen Maßen.

Zur möglichen Klärung der Herkunft des untersuchten Eichenholzes wurden die Jahrringbreiten an einem Rest gemessen. Die daraus gewonnene Jahrringfolge wurde mit jenen aller gemessenen Eichenhölzer verglichen, in der Hoffnung über den Vergleich der Jahrringmuster die Probennummer und den Fundort rekonstruieren zu können. Der Abgleich zeigte jedoch kein eindeutiges Ergebnis, es konnten zwei mögliche Herkünfte für das untersuchte Eichenholz eruiert werden. Die eine ist P211-3 aus Sipplingen, ein Pfahl, der 1984 geborgen wurde (Abbildung 83). Die andere ist P11-9 aus Iznang, ebenfalls ein Pfahl, der 1985 geborgen wurde (Abbildung 84). Beide Fundstellen befinden sich am Bodensee und, erstaunlicherweise, beide aus den 1980er Jahren.

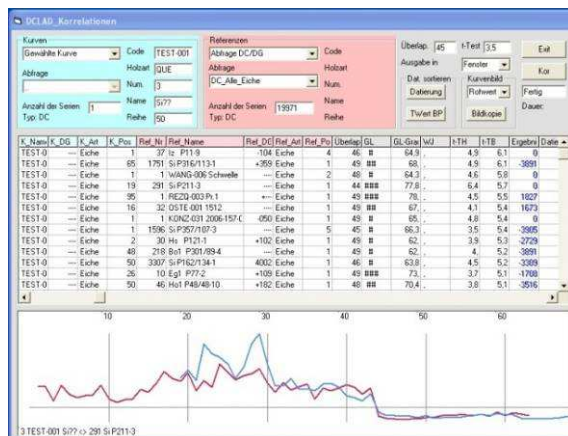


Abbildung 83: Vergleich der Jahrringmuster der Probe mit dem des Pfahls Si84 P211.

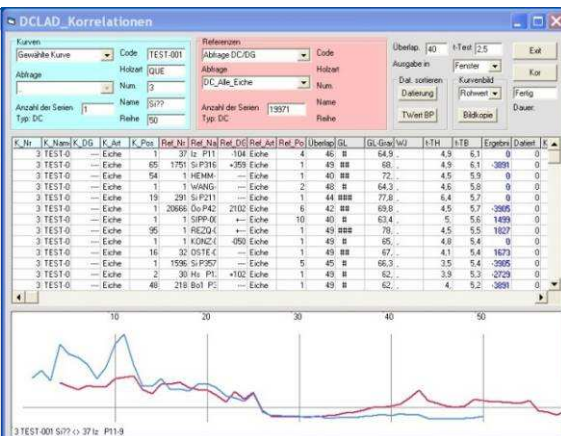


Abbildung 84: Vergleich der Jahrringmuster der Probe mit dem des Pfahls IZ85 P11-9.

11.4.2 Zustand der Proben

Probe	Konservierung	Fundort	Datierung	Raumdichte "Dry bulk density" ρ_{so} [g/cm³] Mittelwert (n=3)
#0.1	Nullprobe	Sipplingen	Neolithikum	0,114
#0.2	Nullprobe	Welzheim	Römerzeit	0,436
#1.1	20% PEG 2000	Sipplingen	Neolithikum	0,136
#1.2	20% PEG 2000	Sipplingen	Neolithikum	0,110
#1.3	20% PEG 2000	Welzheim	Römerzeit	0,432
#2.1	20% PEG 4000	Sipplingen	Neolithikum	0,132
#2.2	20% PEG 4000	Sipplingen	Neolithikum	0,102
#2.3	20% PEG 4000	Welzheim	Römerzeit	0,440
#3.1	20% PEG 4000 + 5% PEG 400	Sipplingen	Neolithikum	0,197
#3.2	20% PEG 4000 + 5% PEG 400	Sipplingen	Neolithikum	0,121
#3.3	20% PEG 4000 + 5% PEG 400	Welzheim	Römerzeit	0,432
#4.1	20% PEG 4000 + 10% PEG 400	Sipplingen	Neolithikum	0,223
#4.2	20% PEG 4000 + 10% PEG 400	Sipplingen	Neolithikum	0,121
#4.3	20% PEG 4000 + 10% PEG 400	Welzheim	Römerzeit	0,435
#5.1	20% PEG 4000 + 20% PEG 400	Sipplingen	Neolithikum	0,153
#5.2	20% PEG 4000 + 20% PEG 400	Sipplingen	Neolithikum	0,121
#5.3	20% PEG 4000 + 20% PEG 400	Welzheim	Römerzeit	0,435
#6.1	20% Mannitol	Sipplingen	Neolithikum	0,193
#6.2	20% Mannitol	Sipplingen	Neolithikum	0,138
#6.3	20% Mannitol	Welzheim	Römerzeit	0,446
#7.1	20% Trehalose	Sipplingen	Neolithikum	0,128
#7.2	20% Trehalose	Sipplingen	Neolithikum	0,128
#7.3	20% Trehalose	Welzheim	Römerzeit	0,433
#8.1	20% Saccharose	Sipplingen	Neolithikum	0,159
#8.2	20% Saccharose	Sipplingen	Neolithikum	0,135
#8.3	20% Saccharose	Welzheim	Römerzeit	0,438
#9.1	20% Lactitol	Sipplingen	Neolithikum	0,184
#9.2	20% Lactitol	Sipplingen	Neolithikum	0,128
#9.3	20% Lactitol	Welzheim	Römerzeit	0,450

11.4.3 Übersicht über die Proben und Untersuchungsmethoden

Probe	Konservierung	Fundort	Dichte [g/cm ³]	Maße [cm]	3DScan	CT	REM
#0.1	Nullprobe	Sipplingen		9*3*4	x	x	x
#0.2	Nullprobe	Welzheim		4*5*4	x	x	
#1.1	20% PEG 2000	Sipplingen	0,126	11*10*5	x		x
#1.2	20% PEG 2000	Sipplingen	0,110	7*10*5	x	x	
#1.3	20% PEG 2000	Welzheim	0,432	4*4*4,5	x	x	
#2.1	20% PEG 4000	Sipplingen	0,125	5*12*8,5	x		x
#2.2	20% PEG 4000	Sipplingen	0,100	5*7*10	x	x	
#2.3	20% PEG 4000	Welzheim	0,440	5*4*4,5	x	x	
#3.1	20% PEG 4000 + 5% PEG 400	Sipplingen	0,117	10,5*7,5*5	x	x	
#3.2	20% PEG 4000 + 5% PEG 400	Sipplingen	0,121	5*11*7,5	x		x
#3.3	20% PEG 4000 + 5% PEG 400	Welzheim	0,432	3,5*4,5*5	x	x	
#4.1	20% PEG 4000 + 10% PEG 400	Sipplingen	0,153	10,5*9,5*5	x	x	
#4.2	20% PEG 4000 + 10% PEG 400	Sipplingen	0,122	11,5*7,5*5,5	x		x
#4.3	20% PEG 4000 + 10% PEG 400	Welzheim	0,435	4,5*5*4	x	x	
#5.1	20% PEG 4000 + 20% PEG 400	Sipplingen	0,153	11*5*9,5	x	x	
#5.2	20% PEG 4000 + 20% PEG 400	Sipplingen	0,122	8*11,5*5	x		x
#5.3	20% PEG 4000 + 20% PEG 400	Welzheim	0,435	4*4,5*4	x	x	
#6.1	20% Mannitol	Sipplingen	0,159	4,5*10*7	x	x	
#6.2	20% Mannitol	Sipplingen	0,135	10*11*5	x		x
#6.3	20% Mannitol	Welzheim	0,438	4*5,5*4	x	x	
#7.1	20% Trehalose	Sipplingen	0,128	5*8*11	x		x
#7.2	20% Trehalose	Sipplingen	0,128	5*8*11	x	x	
#7.3	20% Trehalose	Welzheim	0,434	5,5*4*4	x	x	
#8.1	20% Saccharose	Sipplingen	0,111	11*4*6	x		x
#8.2	20% Saccharose	Sipplingen	0,128	11*6,5*4	x	x	
#8.3	20% Saccharose	Welzheim	0,446	5,5*4*4	x	x	
#9.1	20% Lactitol	Sipplingen	0,184	5*7,5*4	x		x
#9.2	20% Lactitol	Sipplingen	0,129	1,5*6,5*5	x	x	
#9.3	20% Lactitol	Welzheim	0,450	3*4*5	x	x	

11.4.4 Protokoll der Konservierung

Tabelle 38: Protokoll der Konservierung (Zusammensetzung, Konzentration und Dauer t sowie darin konservierte Proben).





t in Monaten		0	2	3	6
Badlösung Nr.	Probe Nr.	Dichte [g/cm³]	Konzentration		
#1	#1_1	0,1	10% PEG 2000	20% PEG 2000	
	#1_2	0,1			
	#1_3	0,4			
#2	#2_1	0,1	10% PEG 4000	20% PEG 4000	
	#2_2	0,1			
	#2_3	0,4			
#3	#3_1	0,1	5% PEG 400	5% PEG 400	5% PEG 400
	#3_2	0,1		10% PEG 4000	20% PEG 4000
	#3_3	0,4			
#4	#4_1	0,2	10% PEG 400	10% PEG 400	10% PEG 400
	#4_2	0,1		10% PEG 4000	20% PEG 4000
	#4_3	0,4			
#5	#5_1	0,2	10% PEG 400	20% PEG 400	20% PEG 400
	#5_2	0,1		10% PEG 4000	20% PEG 4000
	#5_3	0,4			
#6	#6_1	0,2	5% Mannitol	10% Mannitol	
	#6_2	0,1			
	#6_3	0,4			
#7	#7_1	0,1	10% Trehalose	20% Trehalose	
	#7_2	0,1			
	#7_3	0,4			
#8	#8_1	0,1	10% Saccharose	20% Saccharose	
	#8_2	0,1			
	#8_3	0,4			
#9	#9_1	0,2	10% Lactitol	20% Lactitol	
	#9_2	0,1			
	#9_3	0,5			

Tabelle 39: Soll-/Ist-Vergleich der Badkonzentration.

	mSchale [g]	mLösung + mSchale [g]	MKonservierungsmittel mSchale [g]	mLösung [g]	mKonservierungsmittel [g]	c (ist) [%]	c (soll) [%]
#1	51,46	69,20	54,61	17,74	3,15	18	20
#2	52,73	69,18	55,56	16,45	2,83	17	20
#3	51,63	78,25	57,83	26,62	6,2	23	25
#4	53,66	77,40	60,35	23,74	6,69	28	30
#5	52,14	77,60	61,59	25,46	9,454	37	40
#6	62,45	87,29	64,77	24,84	2,32	9	10
#7	64,50	98,20	70,56	33,70	6,06	19	20
#8	51,76	82,38	57,40	30,62	5,64	18	20
#9	45,21	69,05	49,84	23,84	4,63	19	20

11.4.5 Fotografische Dokumentation der Teilproben

Tabelle 40: Fotografische Dokumentation der Teilproben von Objekt #1.

Probe Nr.	Konservierungsmittel	Fotografie	
		Vor der Konservierung	Nach der Konservierung
#0.1	ohne		
#1.1	PEG 2000, 20%		

Probe Nr.	Konservierungsmittel	Fotografie	
		Vor der Konservierung	Nach der Konservierung

#1.3 PEG 2000, 20%



3 cm



3 cm

#2.1 PEG 4000, 20%



3 cm



3 cm

Probe Nr.	Konservierungsmittel	Fotografie	
		Vor der Konservierung	Nach der Konservierung

#2.3 PEG 4000, 20%



3 cm



3 cm



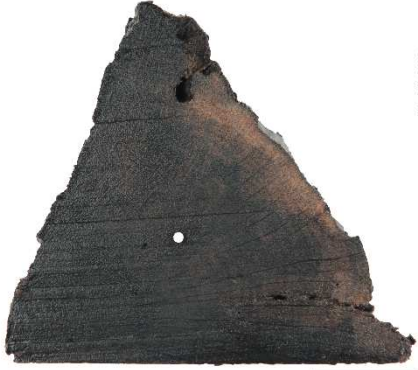

#3.1 PEG 4000, 20%
+ PEG 400, 5%



3 cm



3 cm

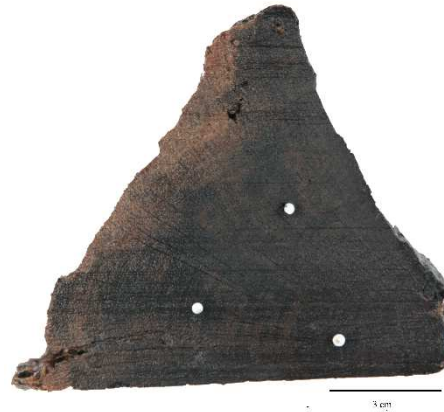
Probe Nr.	Konservierungsmittel	Fotografie	
		Vor der Konservierung	Nach der Konservierung
#3.2	PEG 4000, 20% + PEG 400, 5%		
#4.1	PEG 4000, 20% + PEG 400, 10%		

Probe Nr.	Konservierungsmittel	Fotografie	
		Vor der Konservierung	Nach der Konservierung

#4.2
PEG 4000, 20%
+ PEG 400, 10%

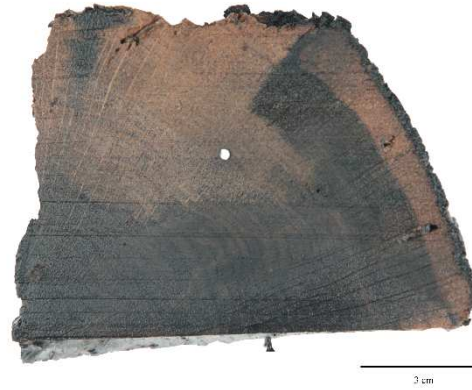


#5.1
PEG 4000, 20%
+ PEG 400, 20%



Probe Nr.	Konservierungsmittel	Fotografie	
		Vor der Konservierung	Nach der Konservierung

#5.2 PEG 4000, 20%
+ PEG 400, 20%



#6.1 D-Mannitol, 20%



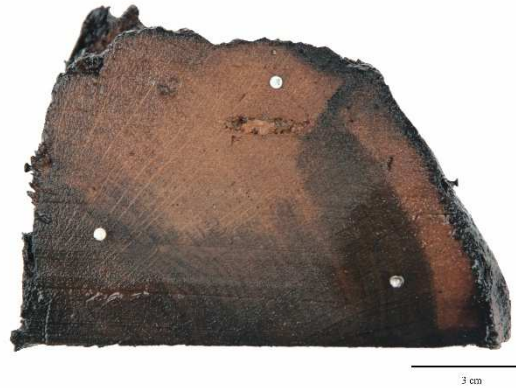
3

Probe Nr.	Konservierungsmittel	Fotografie	
		Vor der Konservierung	Nach der Konservierung

#6.2 D-Mannitol, 20%



#7.1 Trehalose, 20%



Probe Nr.	Konservierungsmittel	Fotografie	
		Vor der Konservierung	Nach der Konservierung

#7.2 Trehalose, 20%



3 cm



3 cm

#8.1 Saccharose, 20%



3 cm



3 cm

Probe Nr.	Konservierungsmittel	Fotografie	
		Vor der Konservierung	Nach der Konservierung

#8.2 Saccharose, 20%



#9.1 Lactitol MC, 20%



Probe Nr.	Konservierungsmittel	Fotografie	
		Vor der Konservierung	Nach der Konservierung

#9.2 Lactitol MC, 20%




3 cm



3 cm

Tabelle 41: Fotografische Dokumentation der Teilproben von Objekt #2

Probe Nr.	Konservierungsmittel	Fotografie Vor der Konservierung	Nach der Konservierung
#0.2	Ohne		
#1.4	PEG 2000, 20%		

Probe Nr.	Konservierungsmittel	Fotografie Vor der Konservierung	Nach der Konservierung
-----------	----------------------	-------------------------------------	------------------------

#2.4 PEG 4000, 20%



3 cm



3 cm

#3.4 PEG 4000, 20% + PEG
400, 5%



3 cm



3 cm

Probe Nr.	Konservierungsmittel	Fotografie Vor der Konservierung	Nach der Konservierung
-----------	----------------------	-------------------------------------	------------------------

#4.4 PEG 4000, 20% + PEG
400, 10%

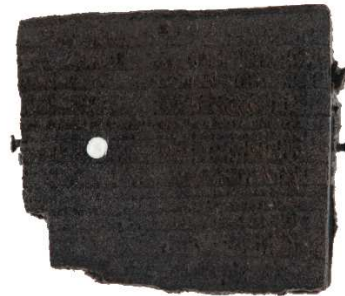


3 cm



3 cm

#5.4 PEG 4000, 20% + PEG
400, 20%



3 cm



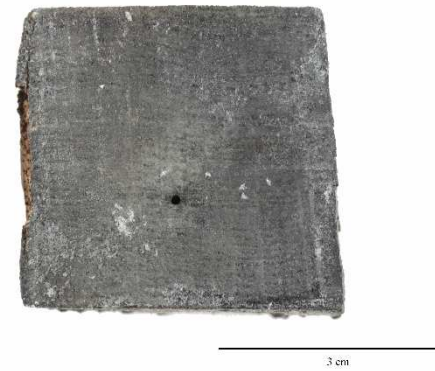
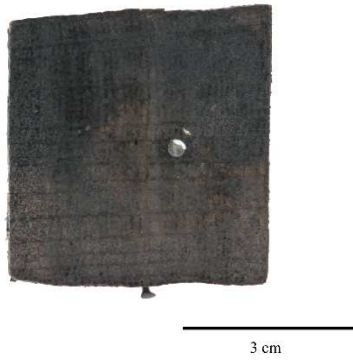
3 cm

Probe Nr.	Konservierungsmittel	Fotografie Vor der Konservierung	Nach der Konservierung
-----------	----------------------	-------------------------------------	------------------------

#6.3 Mannitol, 10%



#7.3 Trehalose, 20%



Probe Nr.	Konservierungsmittel	Fotografie Vor der Konservierung	Nach der Konservierung
-----------	----------------------	-------------------------------------	------------------------

#8.3 Saccharose, 20%



3 cm



3 cm

#9.3 Lactitol, 20%



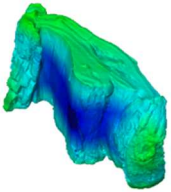
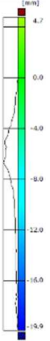



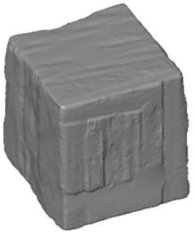

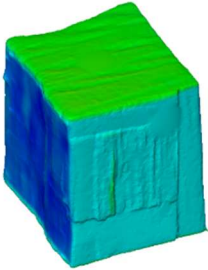
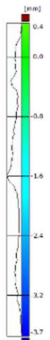









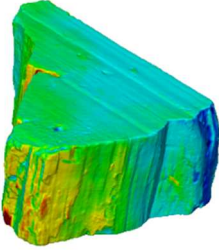

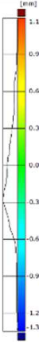
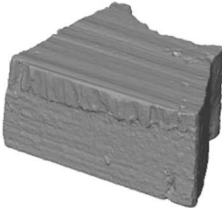

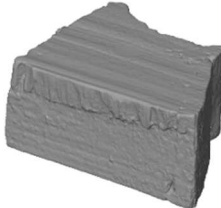

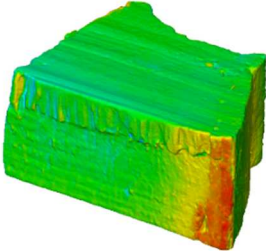

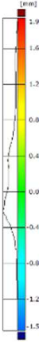
3 cm

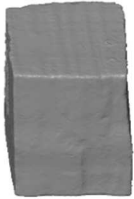
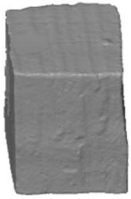



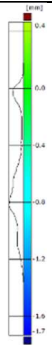
3 cm

11.4.6 Messergebnisse der Schrumpfungvergütung mittels 3D Scan (Abbildungen: i3Mainz, Hochschule Mainz (C. Justus, T. Reich))

Probe	Konservierung	Vor der Konservierung	Nach der Konservierung	Vergleich
#0.1	Nullprobe	 <p>X+Y+Z+</p>	 <p>X+Y+Z+</p>	 <p>X+Y+Z+</p> 
				
	Volumen [mm ³]	207737,21	49333,52	
	Schrumpfung [%]			76,25
#0.2	Nullprobe	 <p>X+Y+Z+</p>	 <p>X+Y+Z+</p>	 <p>X+Y+Z+</p> 
				
	Volumen [mm ³]	71244,56	57016,68	
	Schrumpfung [%]			19,97
	ASE [%]			

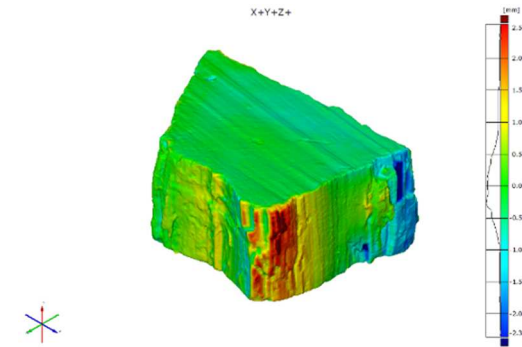
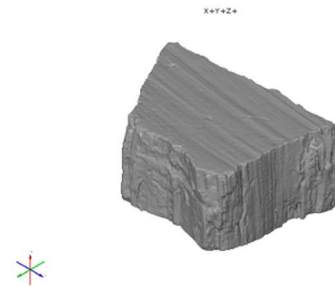
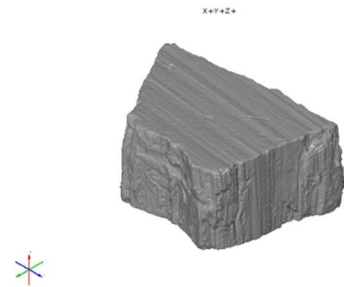
Probe	Konservierung	Vor der Konservierung	Nach der Konservierung	Vergleich
#1.1	20% PEG 2000	 	 	  
	Volumen [mm ³]	257737,7	253796,09	1,53
	Schrumpfung [%]			98
	ASE [%]			
#1.2	20% PEG 2000	 	 	  
	Volumen [mm ³]	243301,67	245193,57	-0,78
	Schrumpfung [%]			101
	ASE [%]			

Probe	Konservierung	Vor der Konservierung	Nach der Konservierung	Vergleich
#1.3	20% PEG 2000	 Volumen [mm ³] Schrumpfung [%] ASE [%]	 63517,3 57848,32	 8,93 55,31



Probe	Konservierung	Vor der Konservierung	Nach der Konservierung	Vergleich
-------	---------------	-----------------------	------------------------	-----------

#2.1 20% PEG 4000



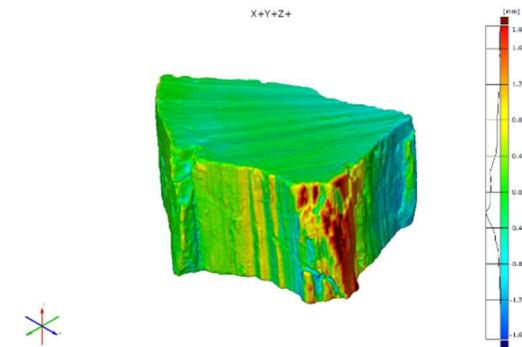
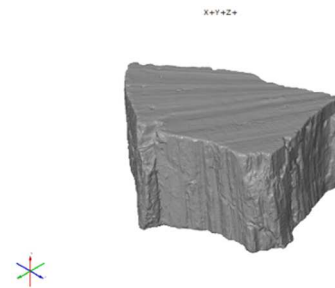
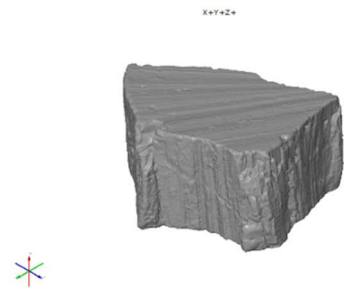
Volumen [mm³]
Schrumpfung [%]
ASE [%]

325173,08

324024,72

0,35
99,54

#2.2 20% PEG 4000

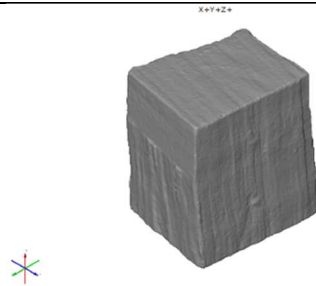
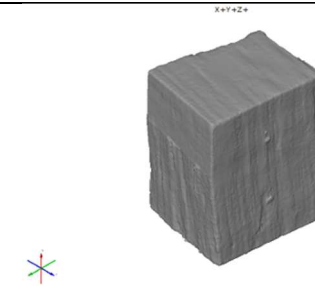
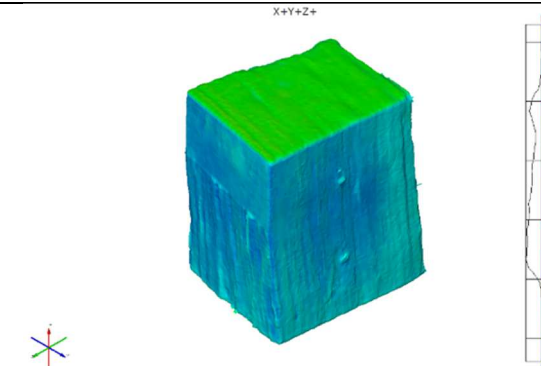


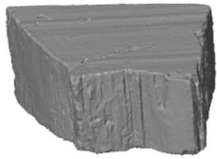
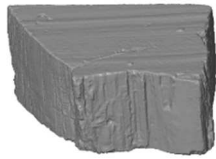
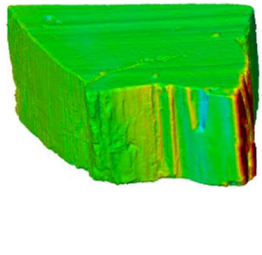
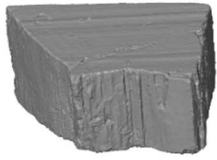
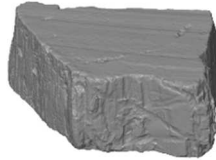
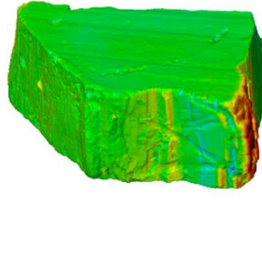
Volumen [mm³]
Schrumpfung [%]
ASE [%]

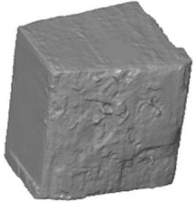
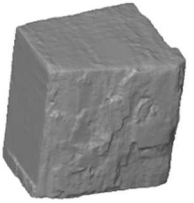
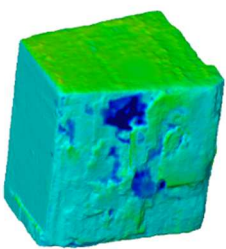
239420,2

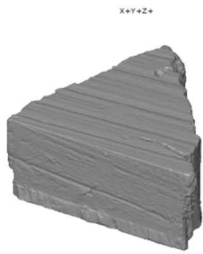

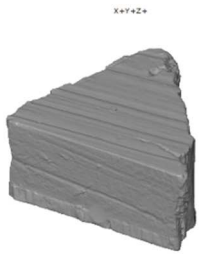

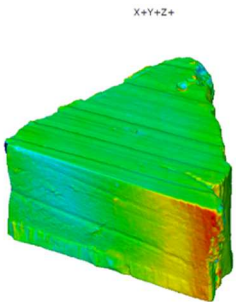

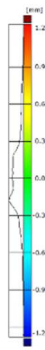
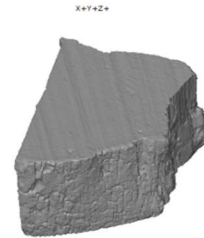

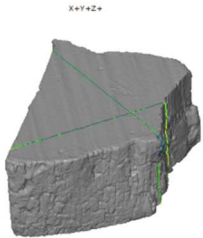

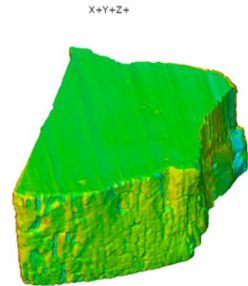


239035,26


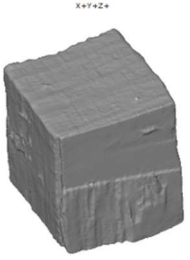
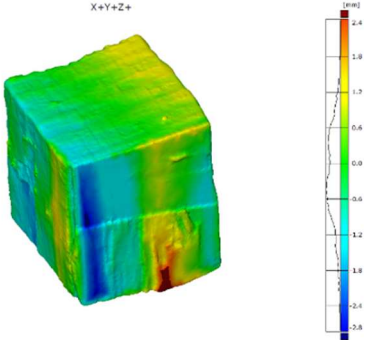
0,16
99,79

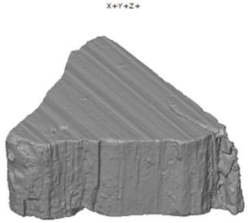

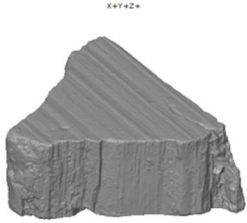

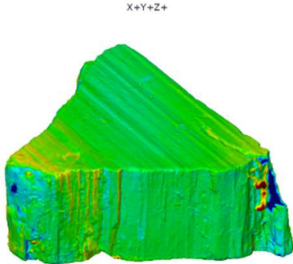

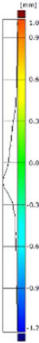
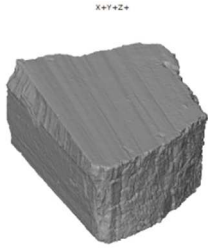

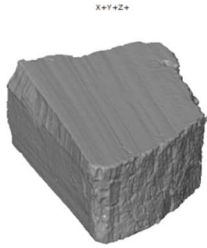

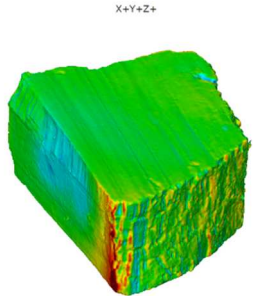

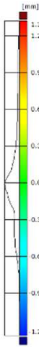
Probe	Konservierung	Vor der Konservierung	Nach der Konservierung	Vergleich	
#2.3	20% PEG 4000				
		Volumen [mm ³]	71693,25	65368,85	8,82
		Schrumpfung [%]			55,83
		ASE [%]			



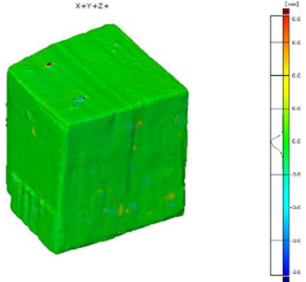



Probe	Konservierung	Vor der Konservierung	Nach der Konservierung	Vergleich
#3.1	20% PEG 4000 + 5% PEG 400			
		✱	✱	✱
	Volumen [mm ³]	284780,27	291631,56	
	Schrumpfung [%]			-2,41
	ASE [%]			112,05
#3.2	20% PEG 4000 + 5% PEG 400			
		✱	✱	✱
	Volumen [mm ³]	293981,45	299121,87	
	Schrumpfung [%]			-1,75
	ASE [%]			102,29

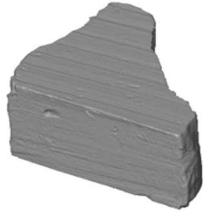
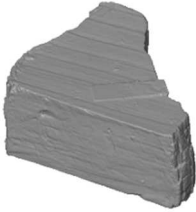
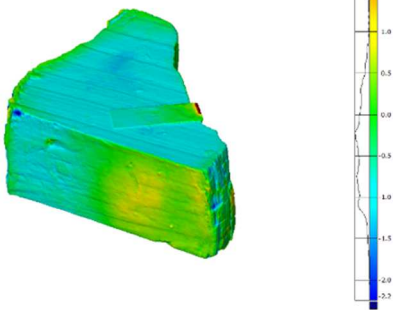
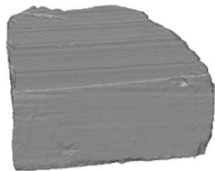
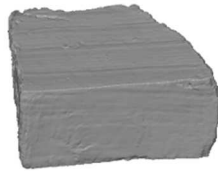
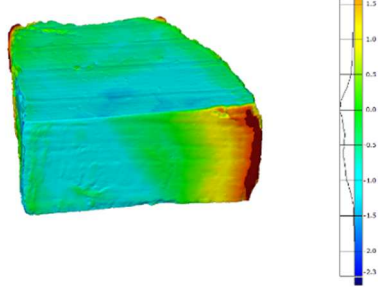
Probe	Konservierung	Vor der Konservierung	Nach der Konservierung	Vergleich
#3.3	20% PEG 4000 + 5% PEG 400			
	Volumen [mm ³]	63399,29	59977,92	
	Schrumpfung [%]			5,40
	ASE [%]			72,98


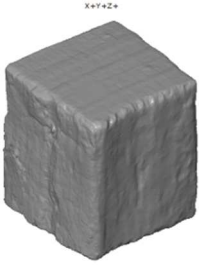
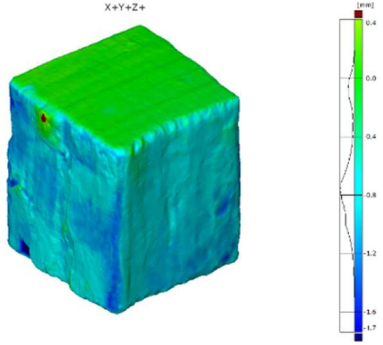
Probe	Konservierung	Vor der Konservierung	Nach der Konservierung	Vergleich
#4.1	20% PEG 4000 + 10% PEG 400	 	 	  
	Volumen [mm ³] Schrumpfung [%] ASE [%]	285772,48	284656,41	0,39 99,49
#4.2	20% PEG 4000 + 10% PEG 400	 	 	  
	Volumen [mm ³] Schrumpfung [%] ASE [%]	316033,68	320713,57	-1,48 102

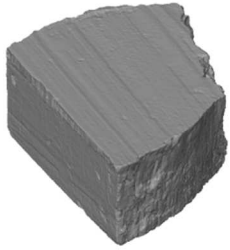
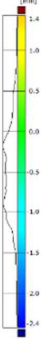
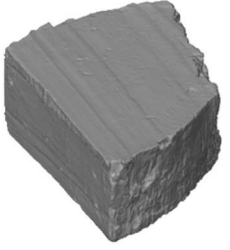
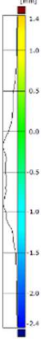
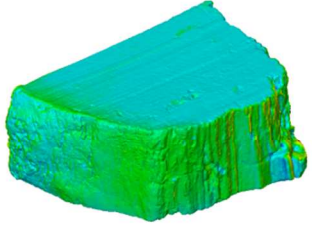
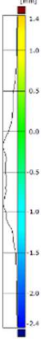



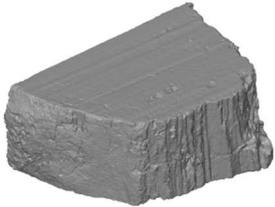
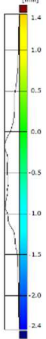
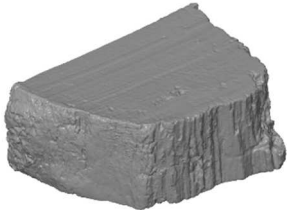
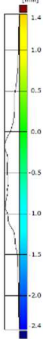
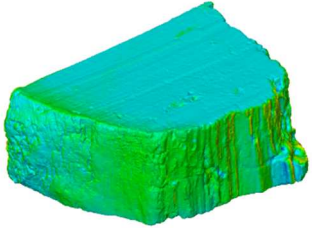
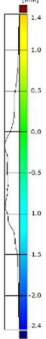



Probe	Konservierung	Vor der Konservierung	Nach der Konservierung	Vergleich
#4.3	20% PEG 4000 + 10% PEG 400			
	Volumen [mm ³]	82049,32	78549,66	
	Schrumpfung [%]			4,27
	ASE [%]			78,64


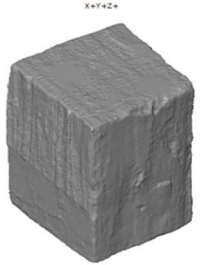
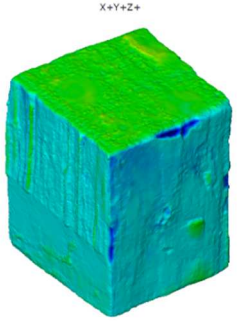
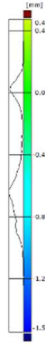
Probe	Konservierung	Vor der Konservierung	Nach der Konservierung	Vergleich
#5.1	20% PEG 4000 + 20% PEG 400	 	 	  
	Volumen [mm ³]	247051,28	244147,19	1,18
	Schrumpfung [%]			89,4
	ASE [%]			
#5.2	20% PEG 4000 + 20% PEG 400	 	 	  
	Volumen [mm ³]	340316,65	340527,66	-0,06
	Schrumpfung [%]			100,08
	ASE [%]			

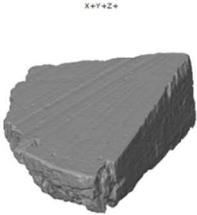
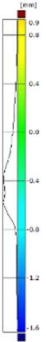
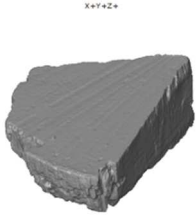
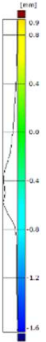
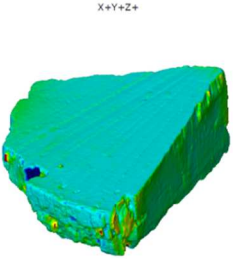
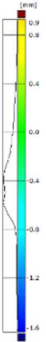
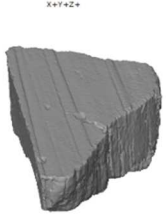
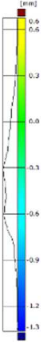
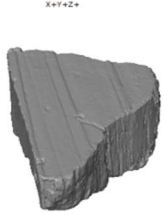
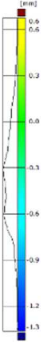
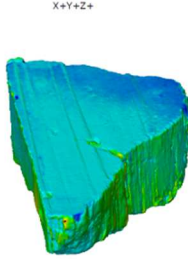
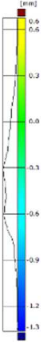
Probe	Konservierung	Vor der Konservierung	Nach der Konservierung	Vergleich
#5.4	20% PEG 4000 + 20% PEG 400			
				
	Volumen [mm ³]	71377,35	71364,01	
	Schrumpfung [%]			0,02
	ASE [%]			99,91

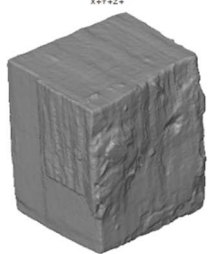
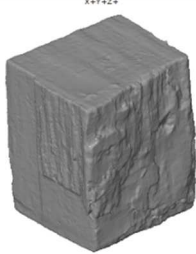
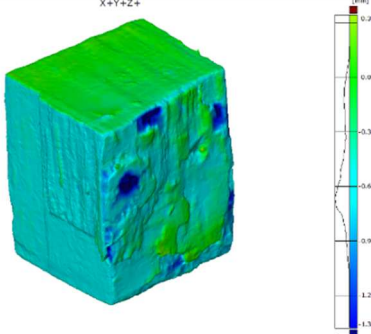
Probe	Konservierung	Vor der Konservierung	Nach der Konservierung	Vergleich
#6.1	20% Mannitol			
	Volumen [mm ³]	80236,93	73630,04	
	Schrumpfung [%]			8,23
	ASE [%]			89,20
#6.2	20% Mannitol			
	Volumen [mm ³]	303159,36	289682,37	
	Schrumpfung [%]			4,45
	ASE [%]			94,17

Probe	Konservierung	Vor der Konservierung	Nach der Konservierung	Vergleich
#6.3	20% Mannitol			
		Volumen [mm ³]	285528,03	
		Schrumpfung [%]		3,41
		ASE [%]		82,93

Probe	Konservierung	Vor der Konservierung	Nach der Konservierung	Vergleich
#7.1	20% Trehalose	 	 	 
		 Volumen [mm ³] 74238,61 Schrumpfung [%] ASE [%]	 Volumen [mm ³] 68951,10 Schrumpfung [%] ASE [%]	 Volumen [mm ³] 7,12 Schrumpfung [%] 90,66 ASE [%]
#7.2	20%Trehalose	 	 	 
		 Volumen [mm ³] 326470,05 Schrumpfung [%] ASE [%]	 Volumen [mm ³] 306540,03 Schrumpfung [%] ASE [%]	 Volumen [mm ³] 6,10 Schrumpfung [%] 91,33 ASE [%]

Probe	Konservierung	Vor der Konservierung	Nach der Konservierung	Vergleich
#7.3	20% Trehalose			 
		Volumen [mm ³]	332462,48	
		Schrumpfung [%]		9,20
		ASE [%]		53,91

Probe	Konservierung	Vor der Konservierung	Nach der Konservierung	Vergleich
#8.1	20% Saccharose	 	 	 
		✖	✖	✖
	Volumen [mm ³]	59864,20	55290,83	7,64
	Schrumpfung [%]			89,98
	ASE [%]			
#8.2	20% Saccharose	 	 	 
		✖	✖	✖
	Volumen [mm ³]	147782,45	139854,08	5,36
	Schrumpfung [%]			92,96
	ASE [%]			

Probe	Konservierung	Vor der Konservierung	Nach der Konservierung	Vergleich
#8.3	20% Saccharose			
	Volumen [mm ³]	153921,74	146447,94	
	Schrumpfung [%]			4,86
	ASE [%]			75,69

11.4.7 Aufnahmen der CT Messungen

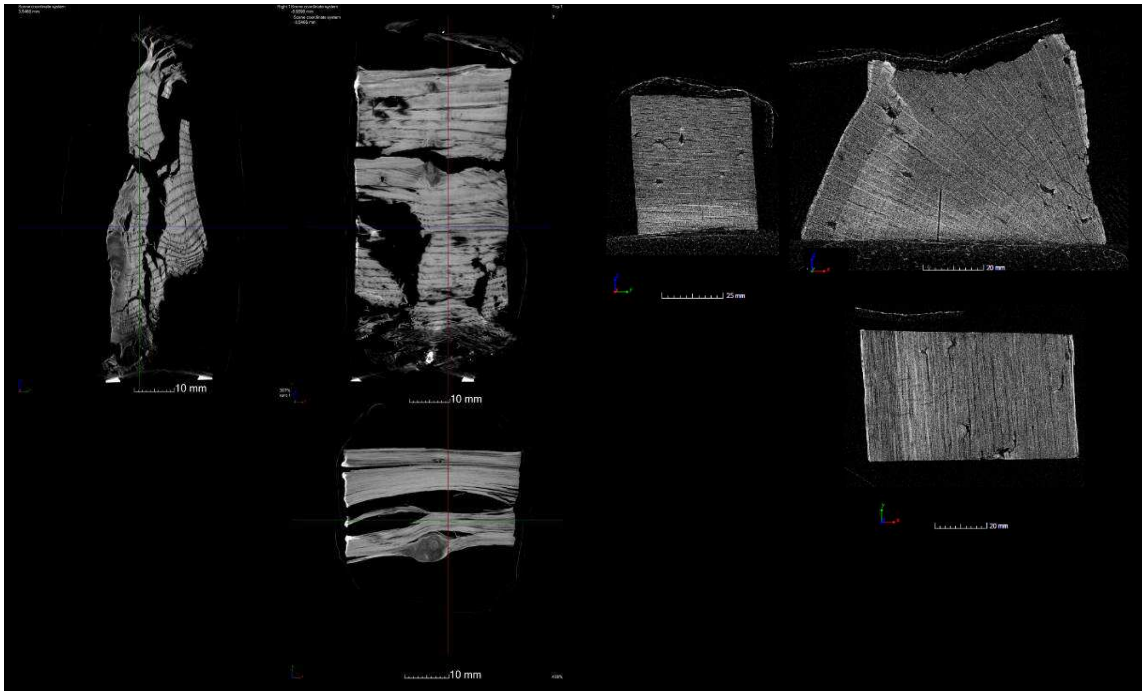


Abbildung 85: CT Schnittbilder von Probe #0.1 ohne Konservierung, Lufttrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner)

Abbildung 86: CT Schnittbilder von Probe #1.3; Konservierung mit 20% PEG 2000, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner)

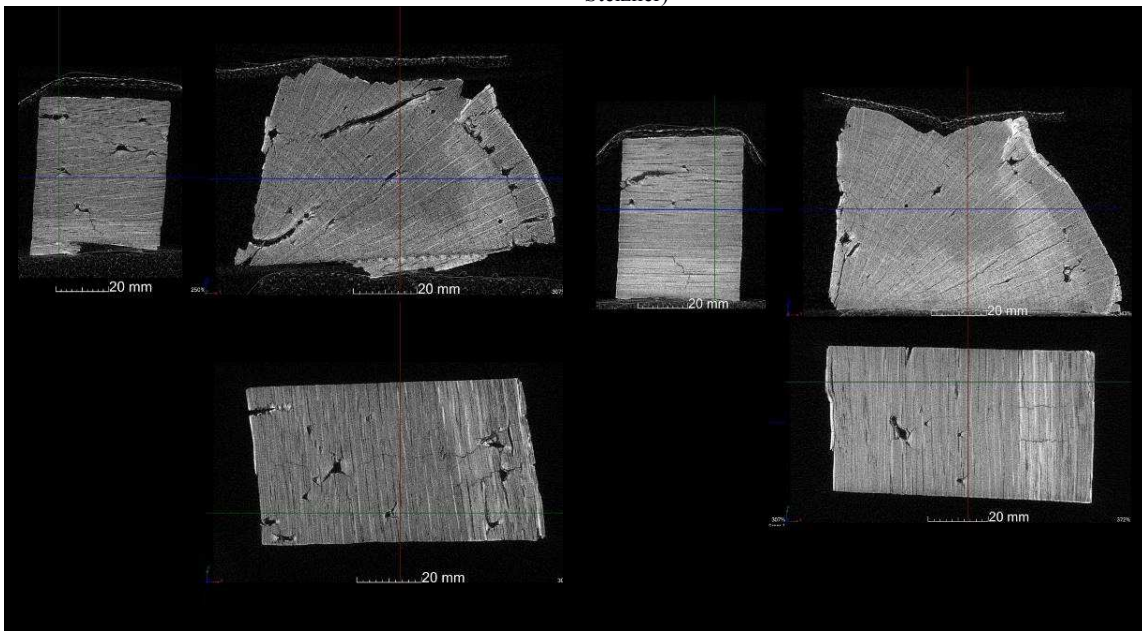


Abbildung 87: CT Schnittbilder von Probe #2.2; Konservierung mit 20% PEG 4000, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner)

Abbildung 88: CT Schnittbilder von Probe #3.1; Konservierung mit PEG 4000, 20%; PEG 400 5%, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner)

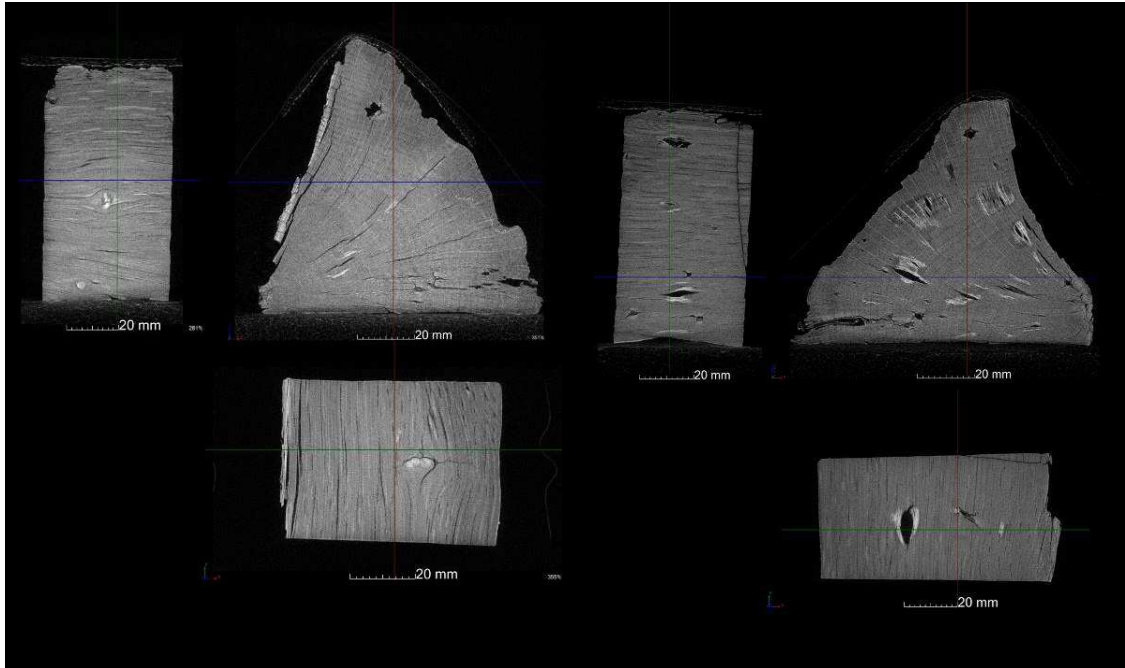


Abbildung 89: CT Schnittbilder von Probe #4.1; Konservierung mit PEG 4000, 20%; PEG 400, 10%, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner)

Abbildung 90: CT Schnittbilder von Probe #5.1; Konservierung mit PEG 4000, 20%; PEG 400, 20%, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner)

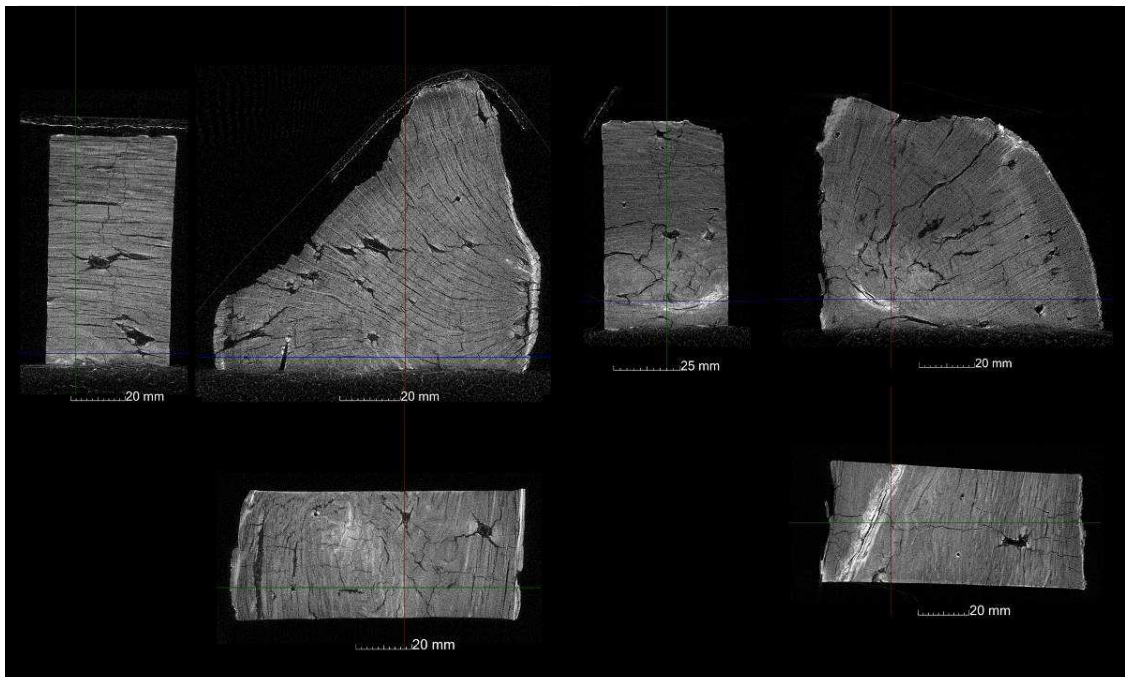


Abbildung 91: CT Schnittbilder von Probe #6.1; Konservierung mit 10% Mannitol, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner)

Abbildung 92: CT Schnittbilder von Probe #7.2; Konservierung mit 20% Trehalose, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner)

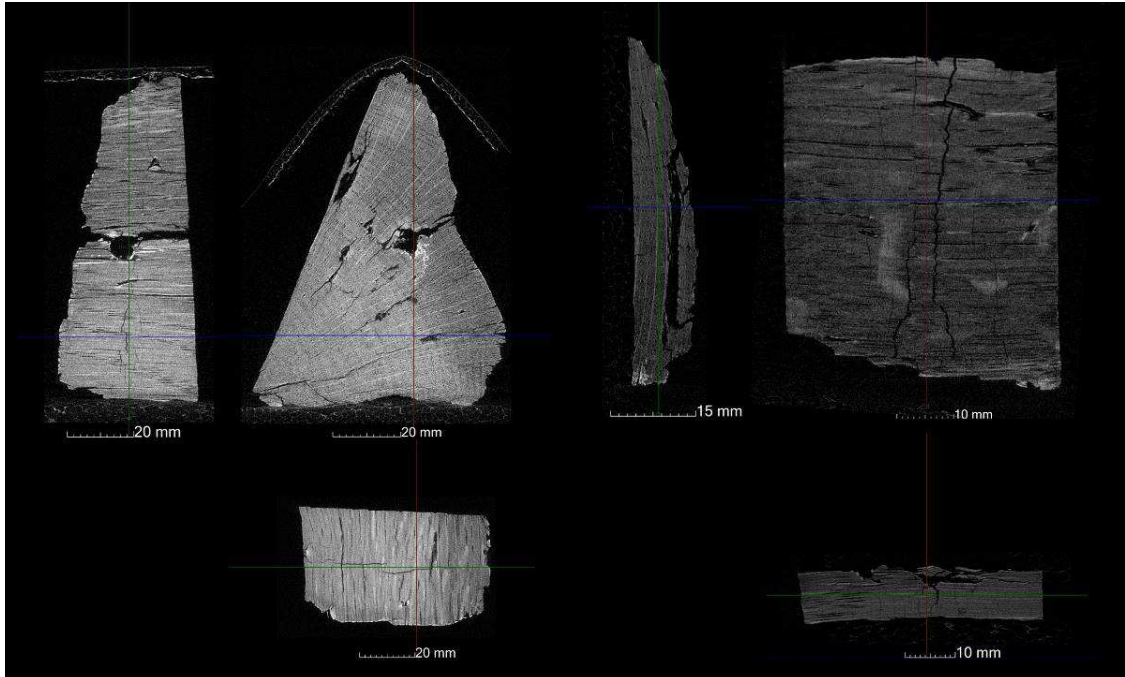


Abbildung 93: CT Schnittbilder von Probe #8.2; Konservierung mit 20% Saccharose, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner)

Abbildung 94: CT Schnittbilder von Probe #9.2; Konservierung mit 20% Lactitol, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner)

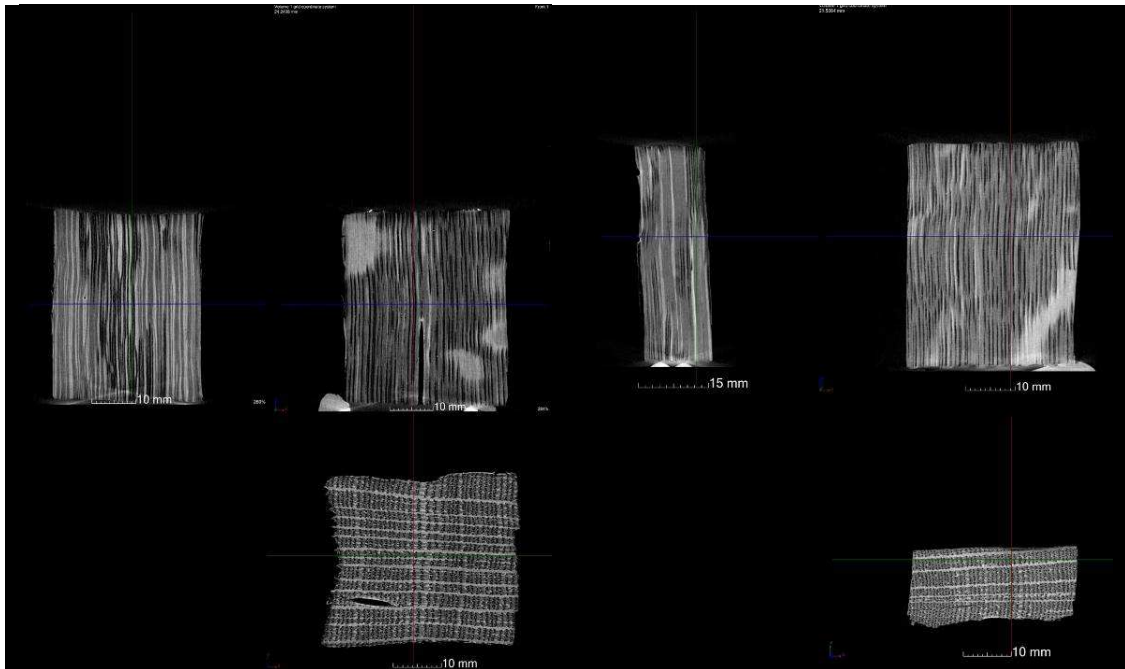


Abbildung 95: CT Schnittbilder von Probe #0.2 ohne Konservierung, Lufttrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner)

Abbildung 96: CT Schnittbilder von Probe #1.3; Konservierung mit 20% PEG 2000, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner)

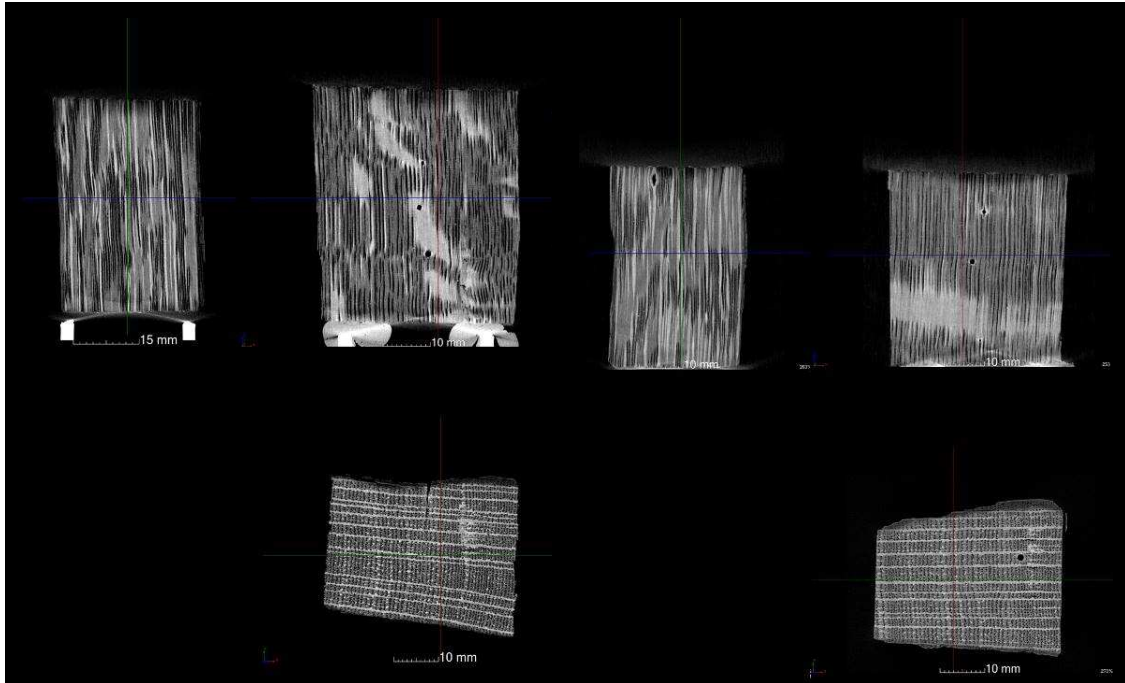


Abbildung 97: CT Schnittbild von Probe #2.3; Konservierung mit 20% PEG 4000, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner)

Abbildung 98: CT Schnittbild von Probe #3.3; Konservierung mit PEG 4000, 20%; PEG 400 5%, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner)

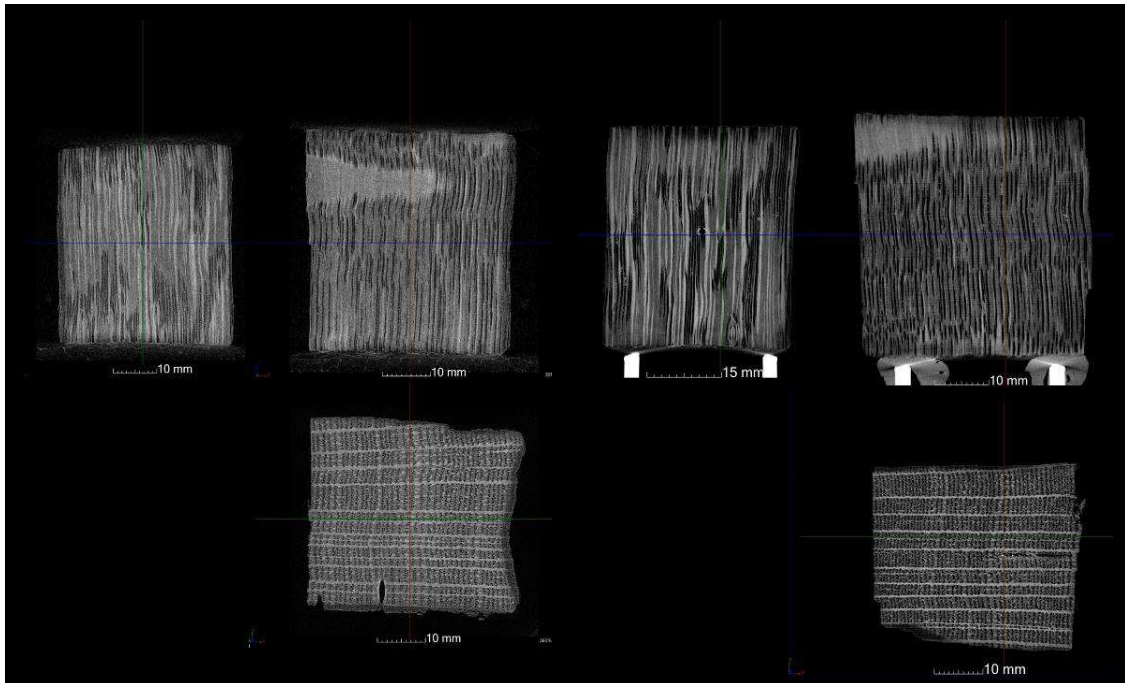


Abbildung 99: CT Schnittbild von Probe #4.3; Konservierung mit PEG 4000, 20%; PEG 400, 10%, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner)

Abbildung 100: CT Schnittbild von Probe #5.3; Konservierung mit PEG 4000, 20%; PEG 400, 20%, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner)

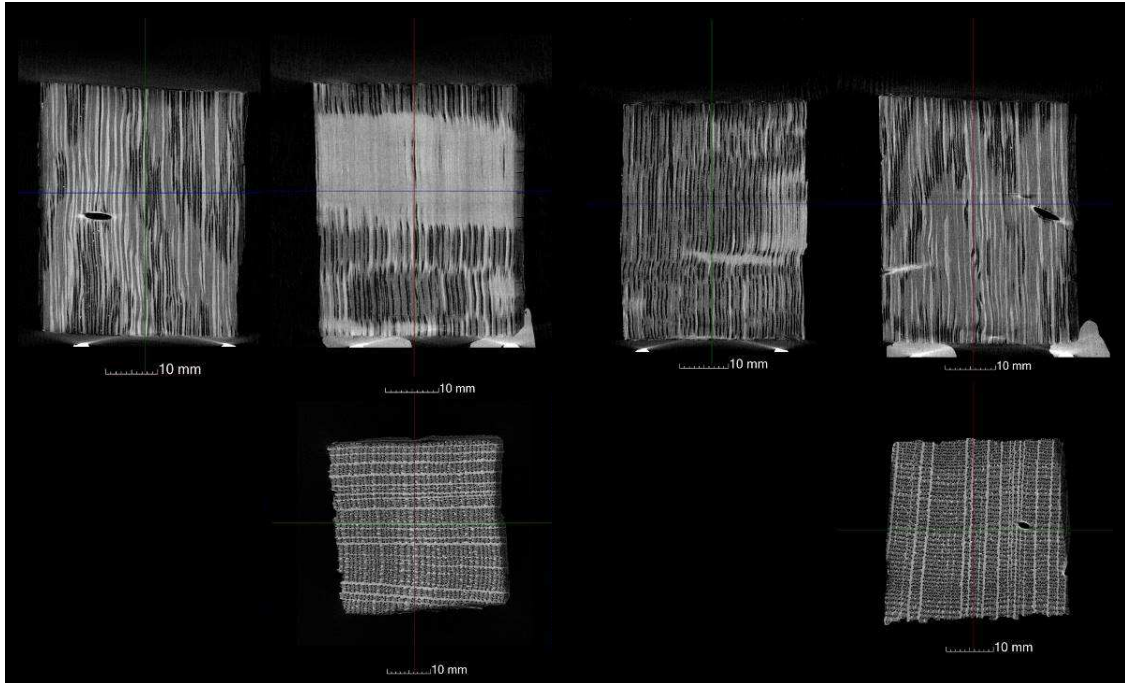


Abbildung 101: CT Schnittbild von Probe #6.3; Konservierung mit Mannitol, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner)

Abbildung 102: CT Schnittbild von Probe #7.3; Konservierung mit Trehalose, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner)

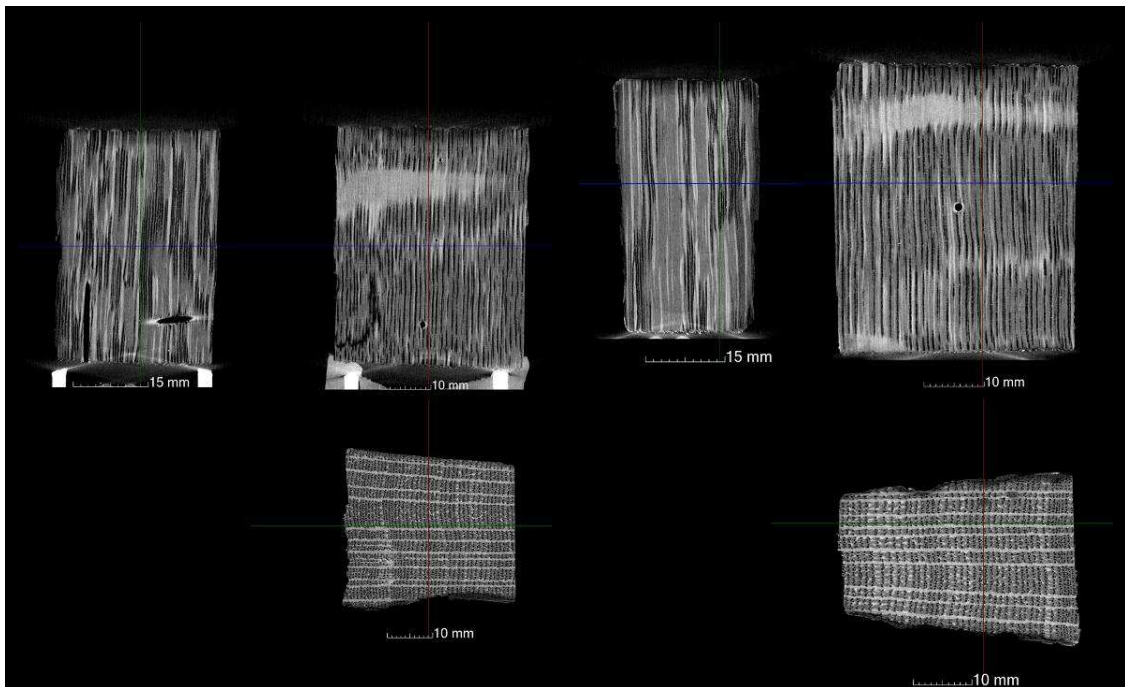


Abbildung 103: CT Schnittbild von Probe #8.3; Konservierung mit 20% Saccharose, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner)

Abbildung 104: CT Schnittbild von Probe #9.3; Konservierung mit 20% Lactitol, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner)



Abbildung 105: CT Schnittbild von Probe #0.1 ohne Konservierung, Lufttrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner)

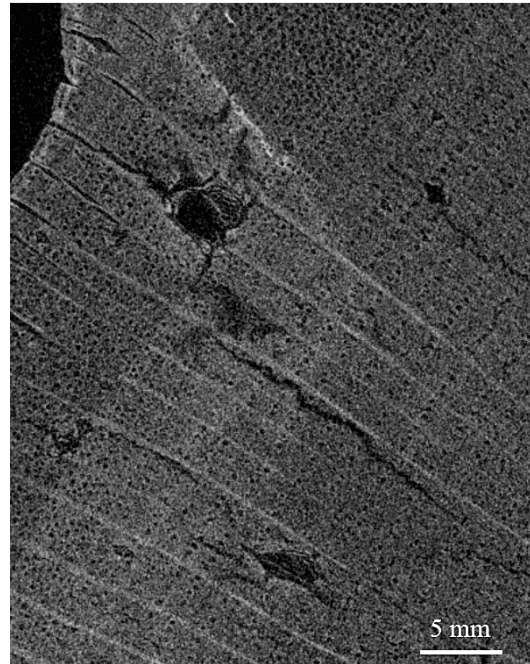


Abbildung 106: CT Schnittbild von Probe #1.3; Konservierung mit 20% PEG 2000, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner)



Abbildung 107: CT Schnittbild von Probe #2.3; Konservierung mit 20% PEG 4000, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner)

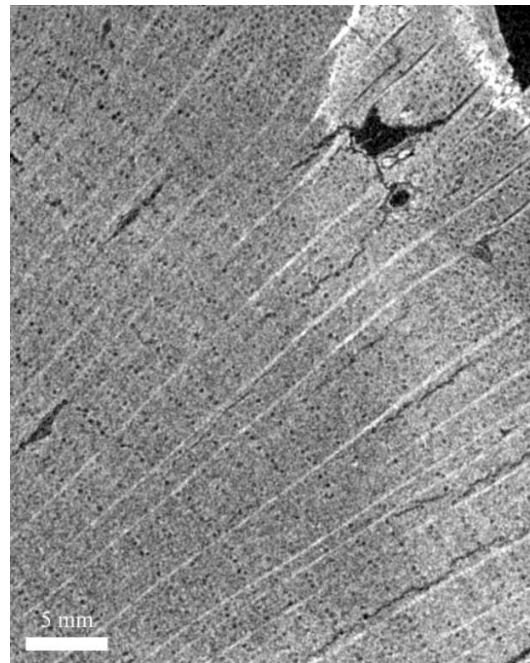


Abbildung 108: CT Schnittbild von Probe #3.1; Konservierung mit PEG 4000, 20%; PEG 400 5%, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner)



Abbildung 109: CT Schnittbild von Probe #4.1; Konservierung mit PEG 4000, 20%; PEG 400, 10%, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner)

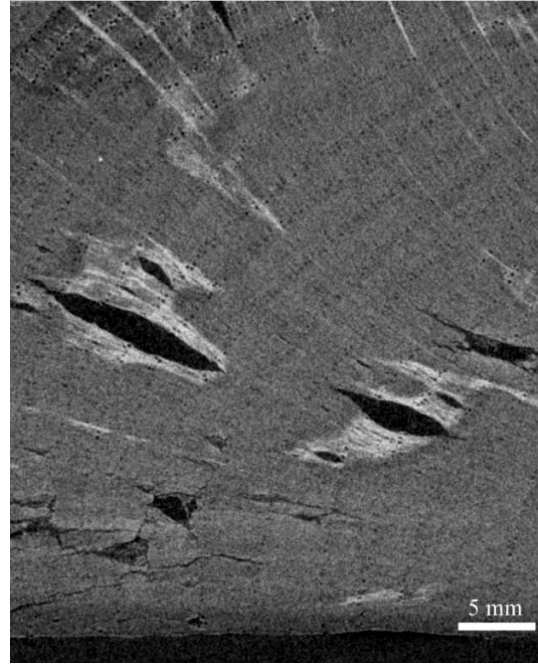


Abbildung 110: CT Schnittbild von Probe #5.1; Konservierung mit PEG 4000, 20%; PEG 400, 20%, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner)

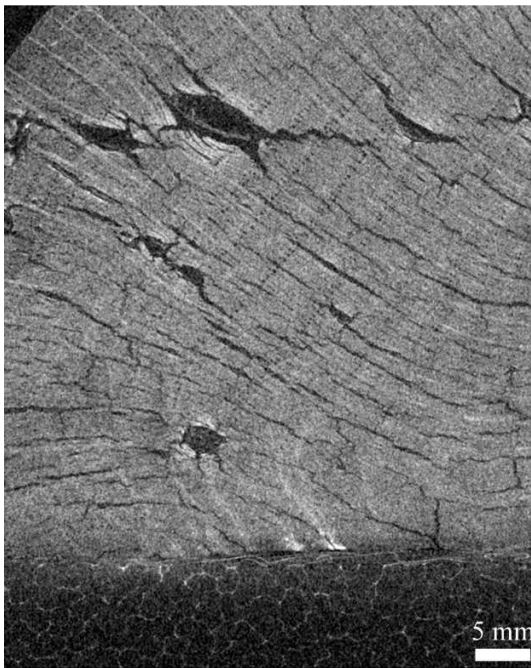


Abbildung 111: CT Schnittbild von Probe 6.1; Konservierung mit 10% D-Mannitol, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner)

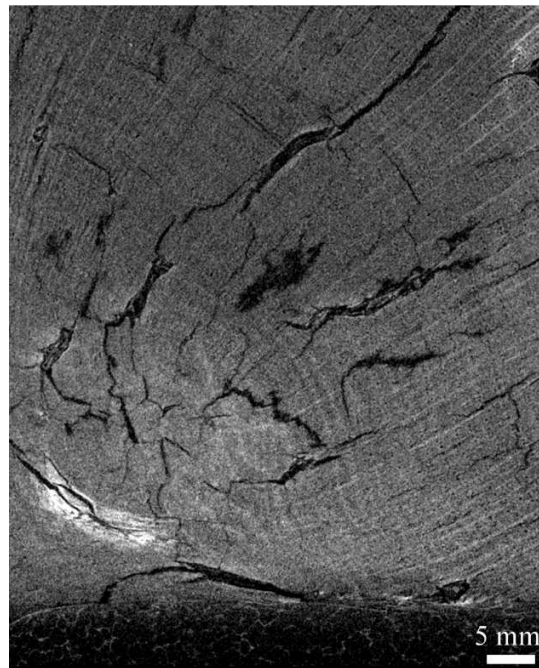


Abbildung 112: CT Schnittbild von Probe 7.2; Konservierung mit 20% Trehalose, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner)

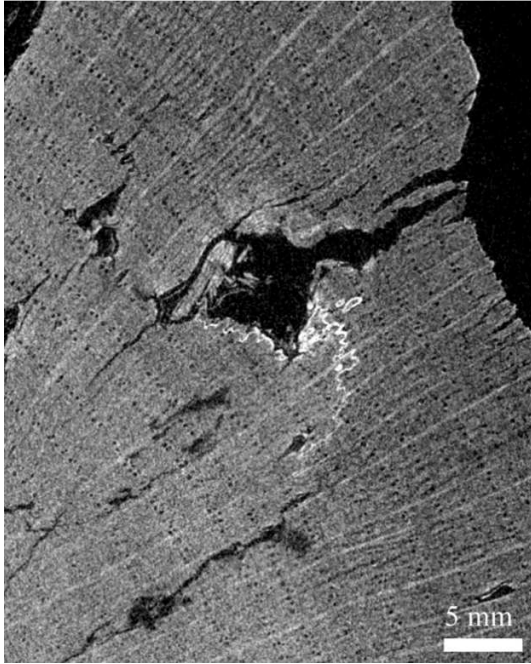


Abbildung 113: CT Schnittbild von Probe 8.2; Konservierung mit 20% Saccharose, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner)

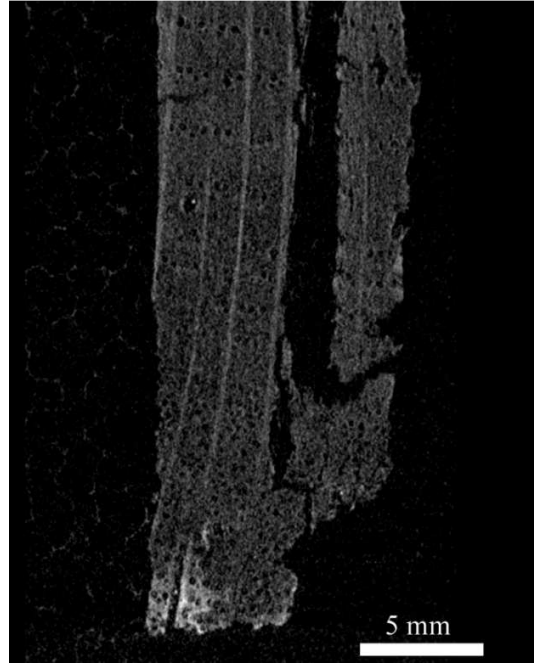


Abbildung 114: CT Schnittbild von Probe 9.2; Konservierung mit 20% Lactitol MC, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner)

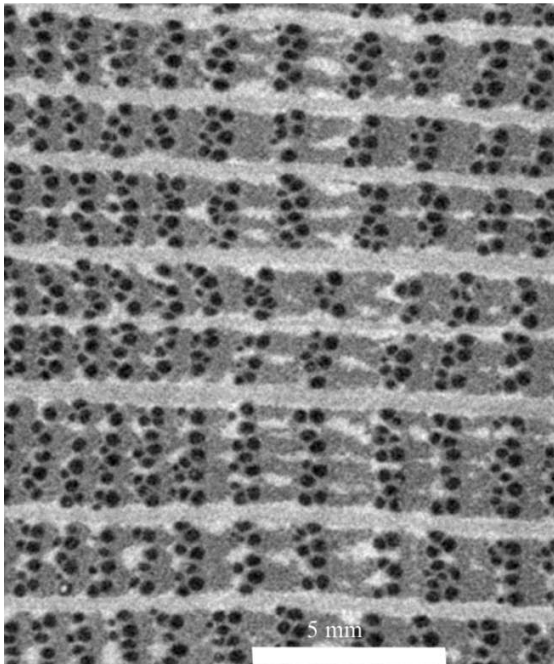


Abbildung 115: CT Schnittbild von Probe #0.2 ohne Konservierung, Lufttrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner)

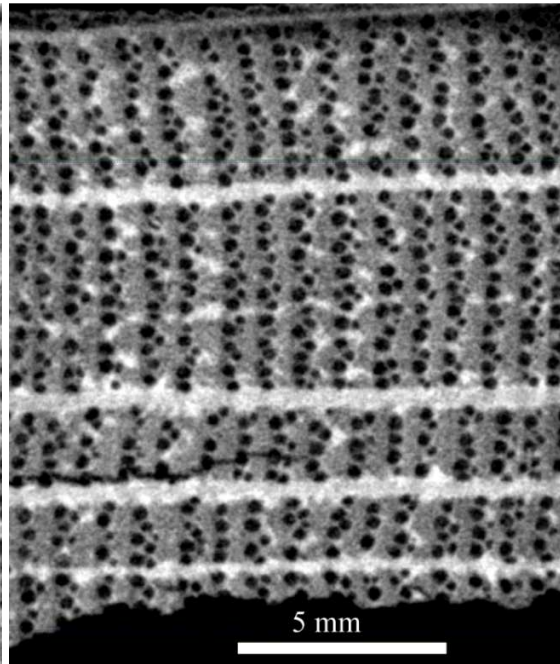


Abbildung 116: CT Schnittbild von Probe #1.4; Konservierung mit 20% PEG 2000, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner)

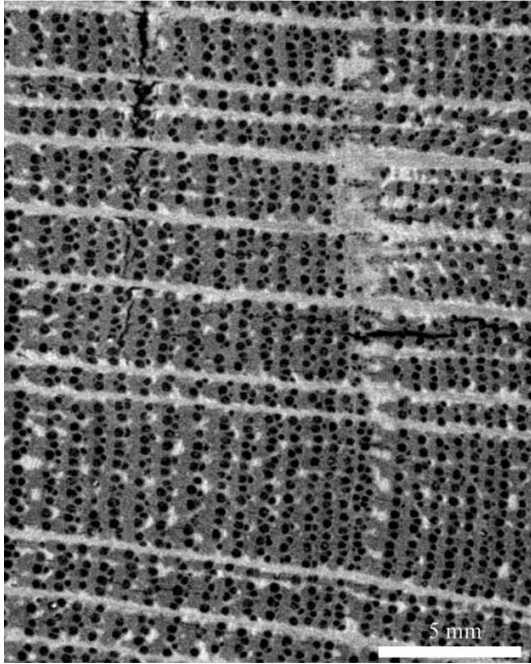


Abbildung 117: CT Schnittbild von Probe #2.4; Konservierung mit 20% PEG 4000, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner)

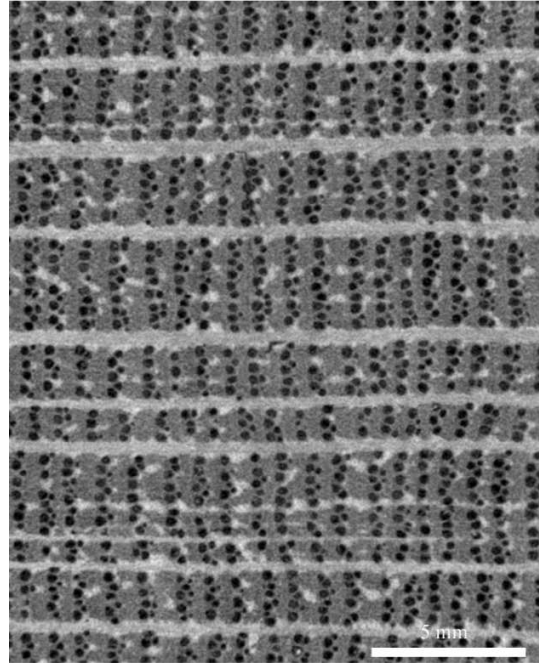


Abbildung 118: CT Schnittbild von Probe #3.4; Konservierung mit PEG 4000, 20%; PEG 400 5%, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner)

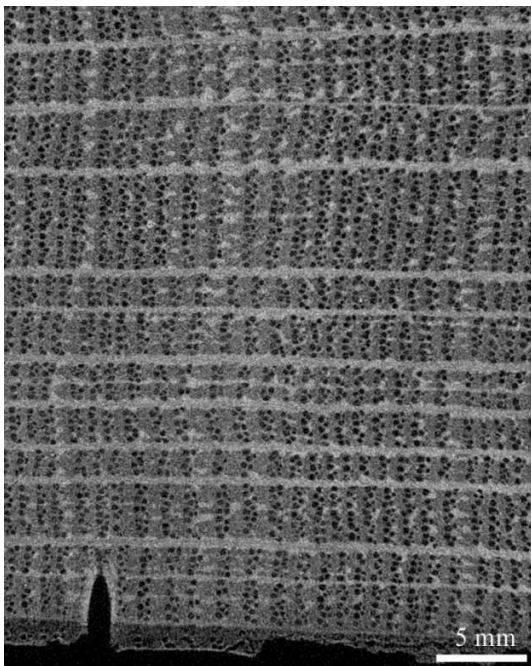


Abbildung 119: CT Schnittbild von Probe #4.4; Konservierung mit PEG 4000, 20%; PEG 400, 10%, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner)

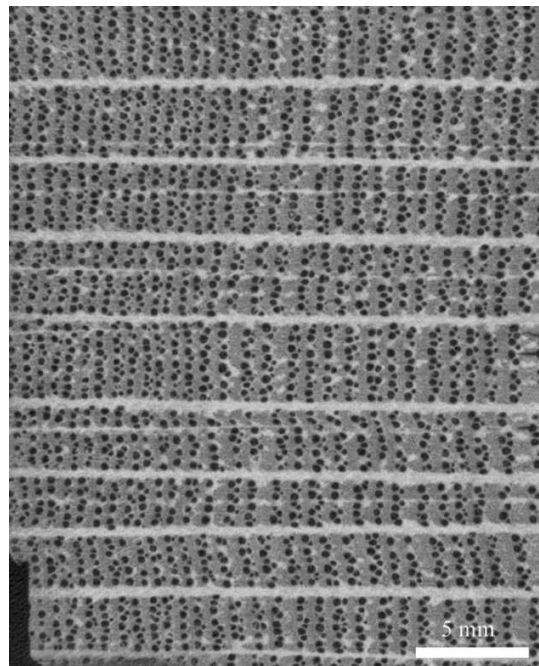


Abbildung 120: CT Schnittbild von Probe #5.4; Konservierung mit PEG 4000, 20%; PEG 400, 20%, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner)

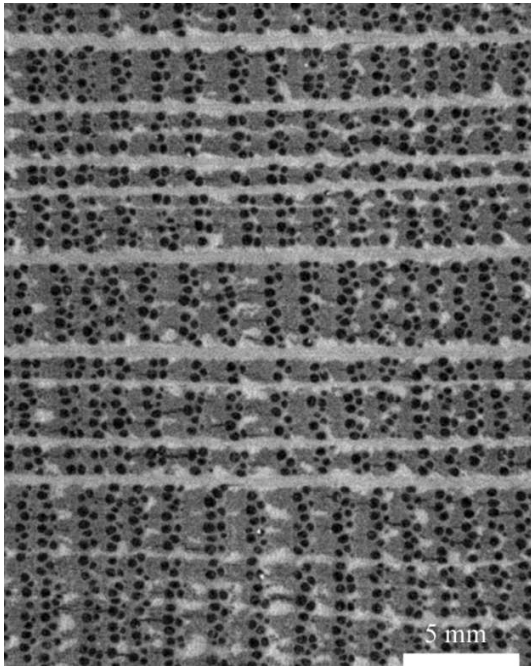


Abbildung 121: CT Schnittbild von Probe #6.4; Konservierung mit D-Mannitol, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner)

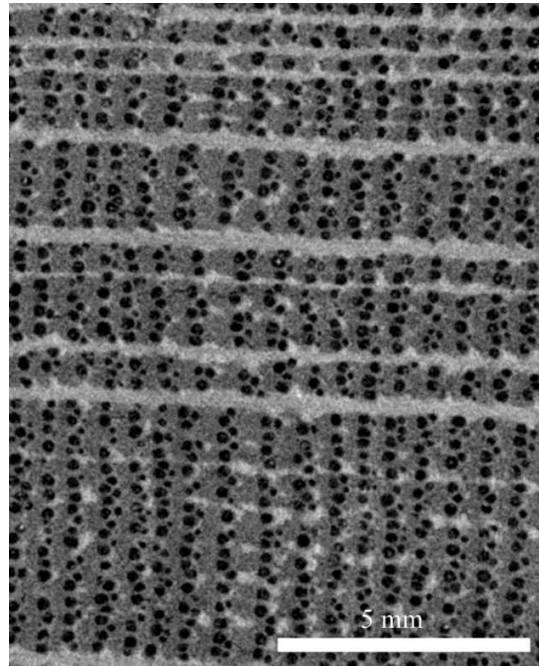


Abbildung 122: CT Schnittbild von Probe #7.3; Konservierung mit Trehalose, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner)

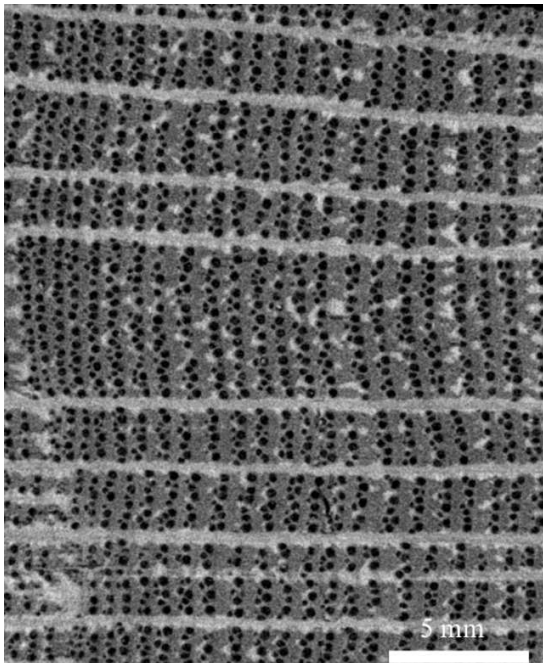


Abbildung 123: CT Schnittbild von Probe #8.3; Konservierung mit Saccharose, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner)

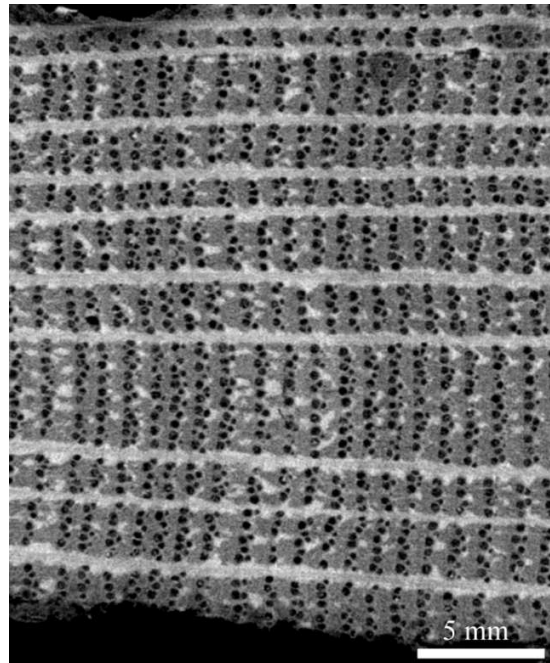
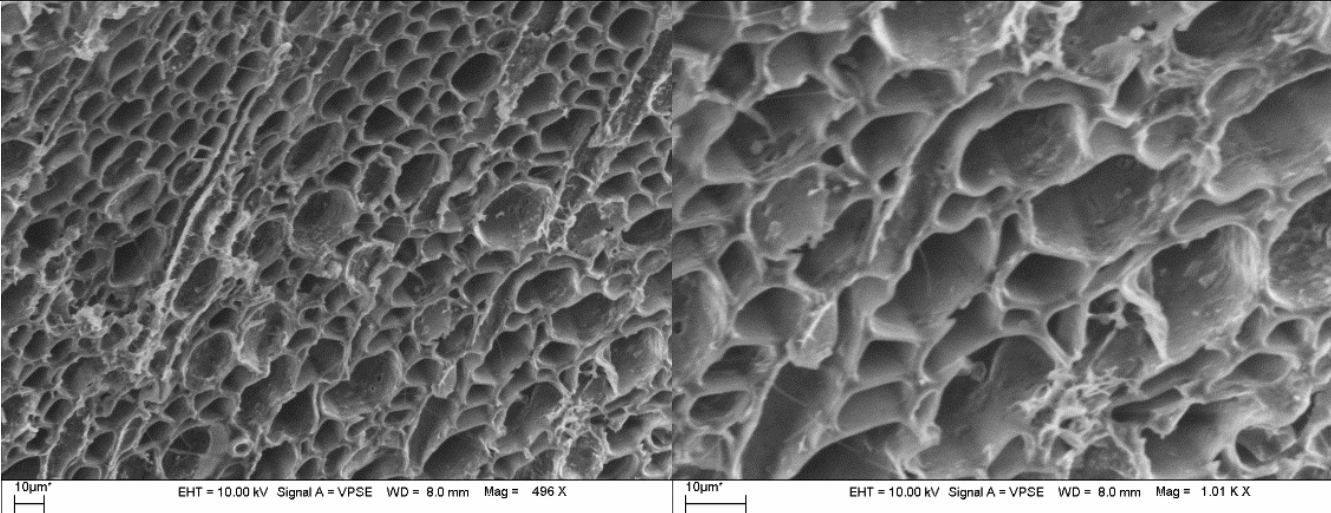


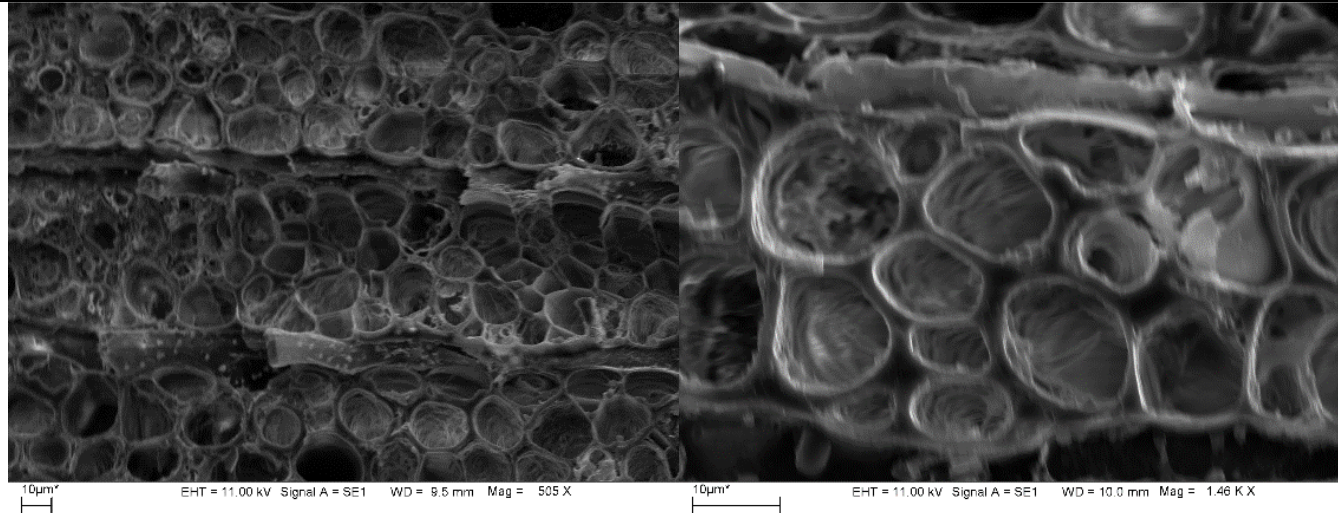
Abbildung 124: CT Schnittbild von Probe #9.3; Konservierung mit 20% Lactitol MC, Gefriertrocknung. Landesdenkmalamt für Denkmalpflege im RP Stuttgart (J. Stelzner)

11.4.8 Rasterelektronische Aufnahmen der konservierten Holzproben von Objekt #1.

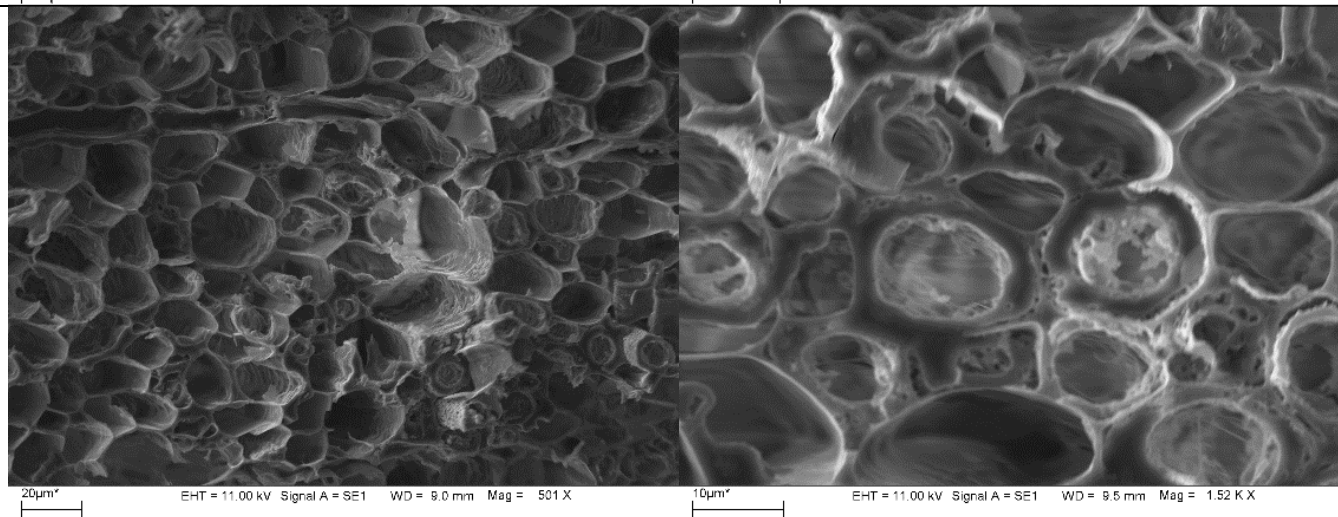
Probe Nr.	Konservierung	REM Aufnahme
#0.1	Nullprobe	

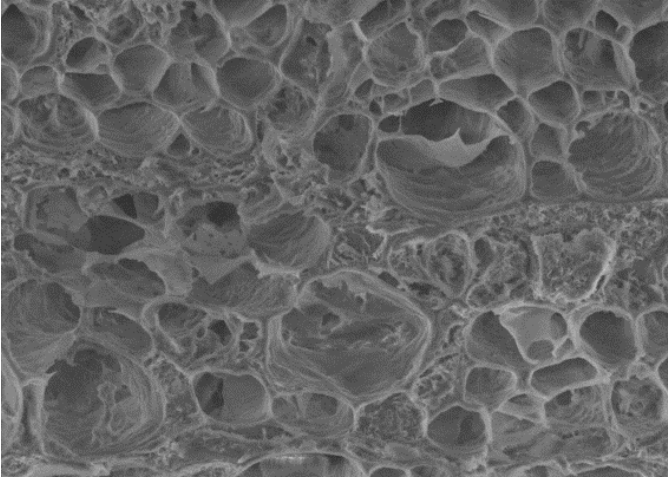
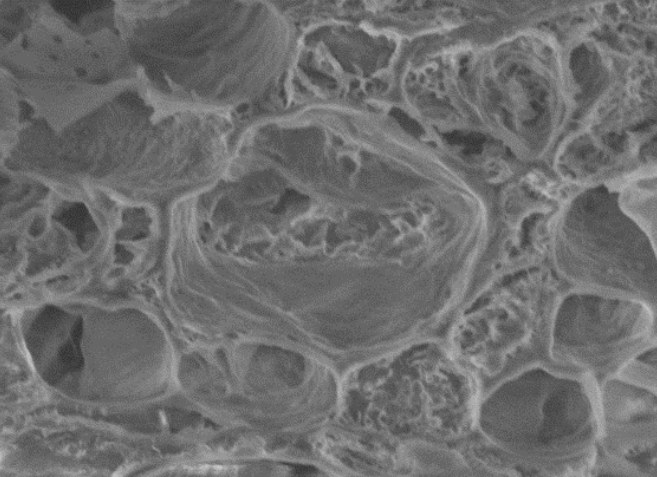
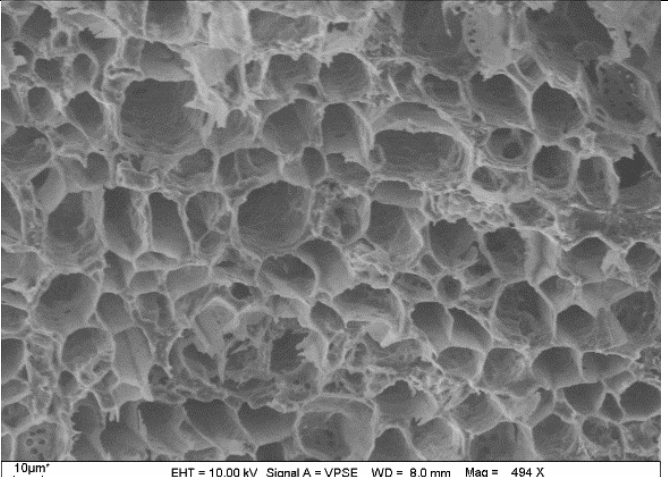
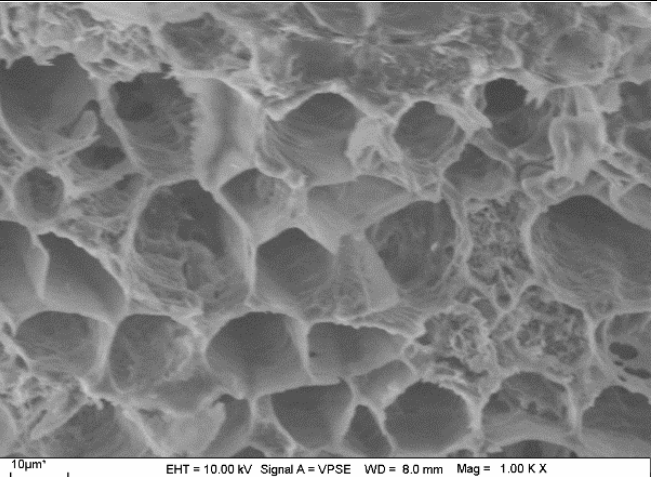
Probe Konservierung REM Aufnahme
Nr.

#1.1 20% PEG 2000



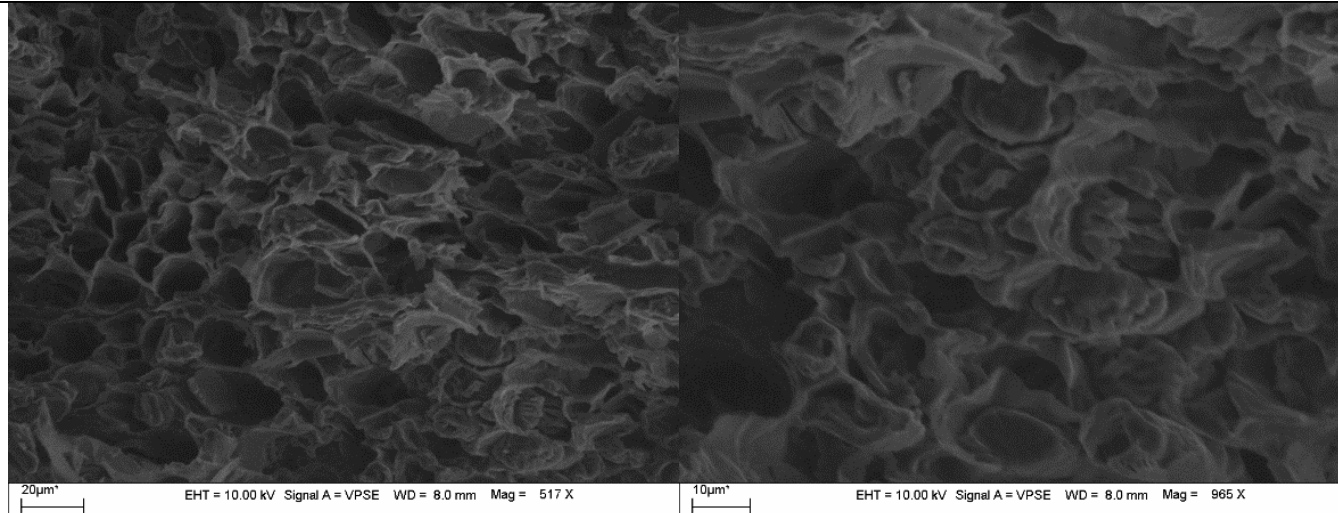
#2.1 20% PEG 4000



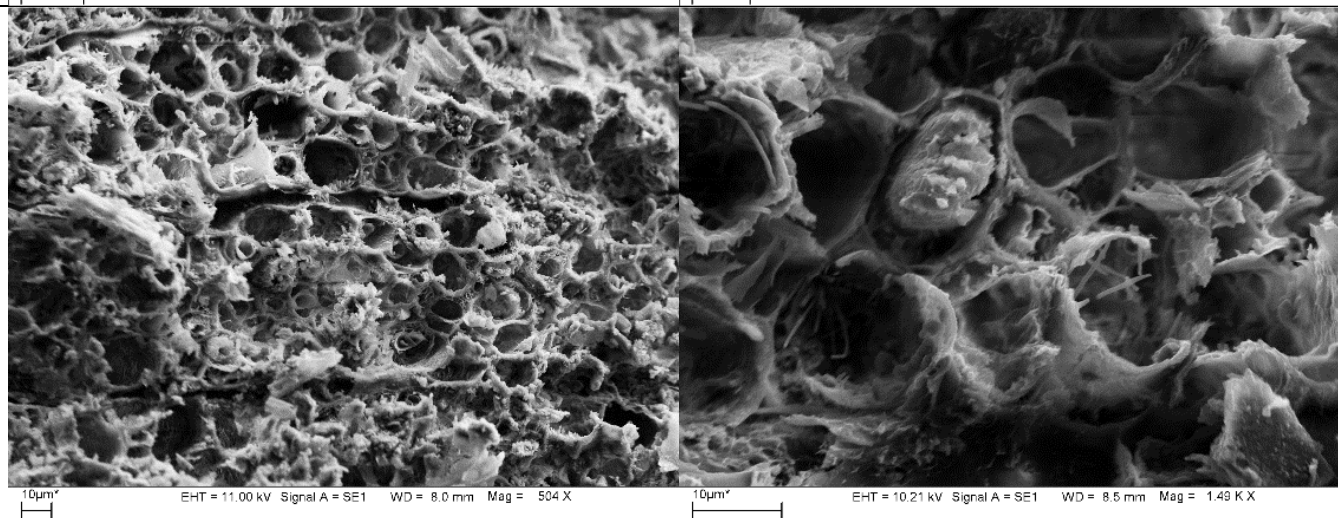
Probe Nr.	Konservierung	REM Aufnahme	
#3.2	20% PEG 4000 + 5% PEG 400		
#4.2	20% PEG 4000 + 10% PEG 400		

Probe Konservierung REM Aufnahme
Nr.

#5.2 20% PEG 4000 +
20% PEG 400

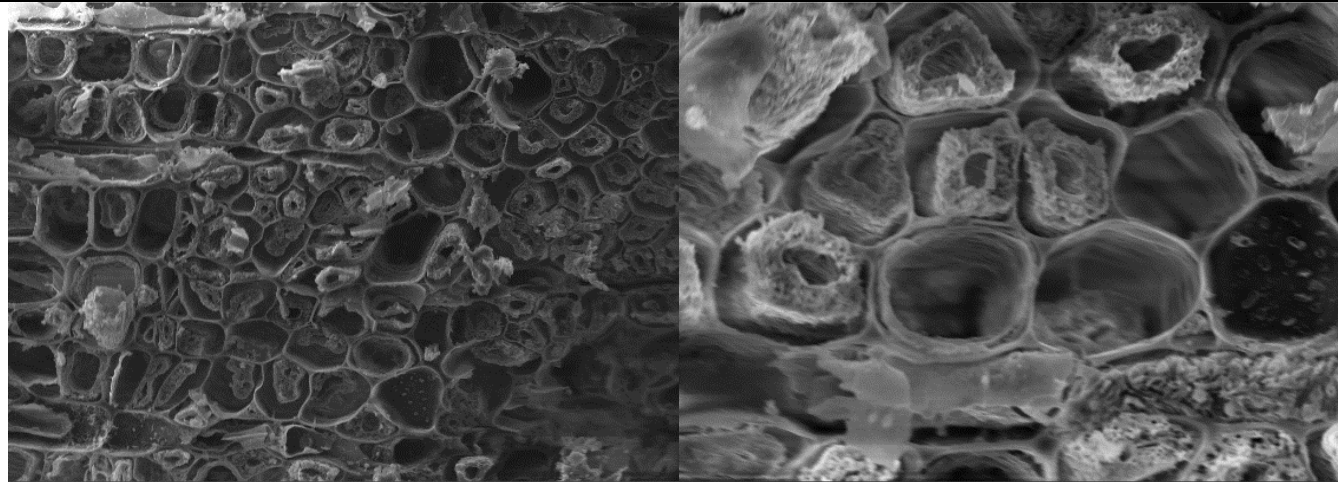


#6.2 20% D-Mannitol

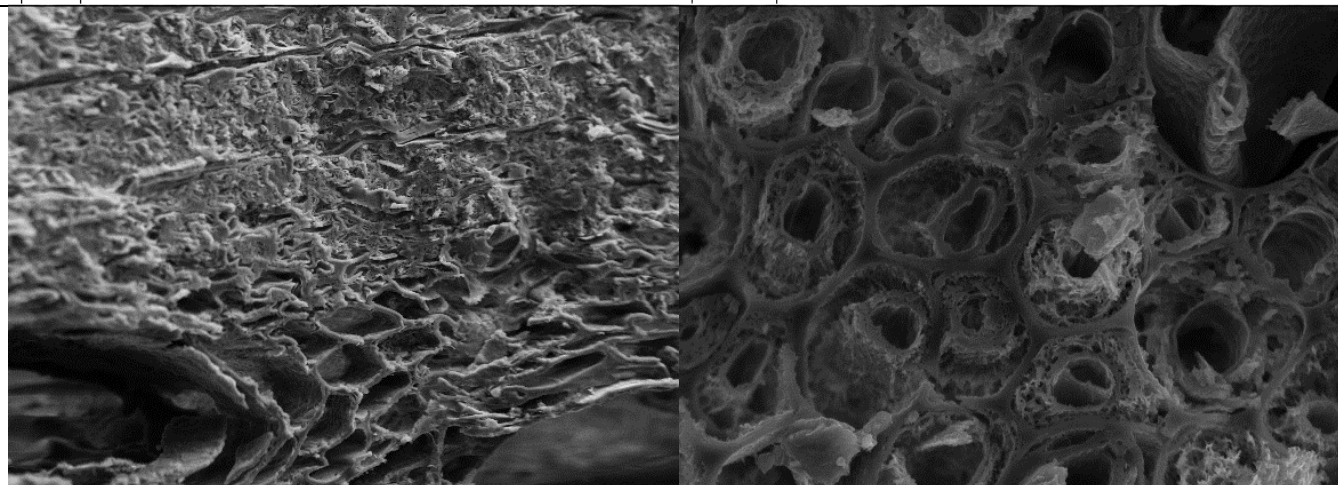


Probe Konservierung REM Aufnahme
Nr.

#7.1 20% Trehalose



#8.1 20% Saccharose



Probe Nr.	Konservierung	REM Aufnahme
-----------	---------------	--------------

#9.1	20% Lactitol MC	
------	-----------------	--

