

Arsenhaltige Farben am Kulturerbe: Schweinfurter Grün in historischer Wandgestaltung

S. Werner, E. Nies, S. Peters, K. Pitzke, J. Hitz, A. Kraus, S. Reuther, C. Franzen

Zusammenfassung Schweinfurter Grün ist ein künstlich hergestelltes, als Grünpigment verwendetes Kupferarsenitacetat. Gegen Ende des 18. Jahrhunderts wurden mehrere arsenhaltige Farbmittel entwickelt, die zu Beginn des 19. Jahrhunderts industriell produziert und im Handel unter vielen verschiedenen Bezeichnungen vertrieben wurden. Die Farben entwickelten sich zur Modeerscheinung und so fanden die Pigmente großflächige Verwendung. Trotz gesetzlichen Verbotes im Deutschen Reich in den 1880er-Jahren wurden Restbestände wissentlich oder unwissentlich bis weit in das 20. Jahrhundert hinein als Farbmittel verarbeitet oder als Pflanzenschutzmittel einer neuen Verwendung zugeführt. Heute können Beschäftigte u. a. bei der Restaurierung historischer Wandgestaltungen, Anstriche, Raumausstattungen, Möbel, Textilien, Bildwerke oder bei Sanierungsarbeiten in älteren Gebäuden gegenüber Stäuben exponiert sein, die solche Farbpigmente enthalten. Der Artikel macht über die Darstellung der Geschichte die Relevanz des Themas für Deutschland deutlich, beschreibt die analytische Identifikation und gibt Hinweise zum zeitgemäßen, denkmalgerechten und sicheren Umgang mit arsenhaltigen Farbfassungen.

Arsenic in paints in cultural heritage: Paris green in historic wall decorations

Abstract Schweinfurter Green (Paris green) is an artificial copper arsenite used as a green pigment. Towards the end of the 18th century, several pigments containing arsenic were developed that were produced industrially in the early 1800s and sold commercially under a range of different names. The colours became fashionable, resulting in the pigments being applied over large areas. Despite being banned in the German Reich in the 1880s, remaining stocks were used knowingly or unknowingly as pigments, or repurposed as pesticides, well into the 20th century. Workers may now be exposed to dusts containing such pigments for example during the restoration of historic decorative wall design, coatings, furniture and other room furnishings, textiles, sculptures, or during renovation work in older buildings. The article makes reference to the substances' history to set out clearly the topic's relevance to Germany, describes analytical identification, and where workers have contact with pigments containing arsenic, provides information on methods that are up to date, safe, and ensure a sustainable restoration of the cultural heritage.

Dr. rer. nat. Sabine Werner, Dr. rer. nat. Eberhard Nies,
Dr. rer. nat. Simone Peters, Dipl.-Chem. Katrin Pitzke,
Jörn Hitz, M. Sc.,

Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen
Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin.

Andrej Kraus, M. Sc.,

Unfallkasse Sachsen, Meißen.

Dipl.-Rest. Stefan Reuther,

Landesamt für Denkmalpflege Sachsen, Dresden.

Dr. rer. nat. Christoph Franzen,

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



Bild 1. Farbpigment Schweinfurter Grün.

1 Geschichte eines Farbmittels

1.1 Verwendung

Schweinfurter Grün ist ein synthetisch hergestelltes grünes Farbpigment (Bild 1). Als Vorläufer des Schweinfurter Grüns kann das 1775 von dem Apotheker und Chemiker Carl Wilhelm Scheele (1742 bis 1786) entwickelte Kupfer(II)-arsenit (etwa CuHAsO_5 oder $\text{Cu}_5(\text{AsO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) bezeichnet werden. Dabei wurde Grünspan als Kupferacetatverbindung in Essig gelöst und mit Arseniger Säure gefällt [1; 2]. Der Überstand wurde abgossen und der Niederschlag mit heißem Wasser gewaschen. Nach seinem Entdecker benannt, kam es als „Scheeles Grün“ (heutige CAS-Nr.: 10290-12-7) auf den Markt. Der gelbgrüne Feststoff ist praktisch unlöslich in Wasser und Ethanol, aber löslich in verdünnten Säuren und wässriger Ammoniaklösung [3]. 1860 wurden allein in England 700 t produziert [4]. Die Weiterentwicklung führte 1805 zum von dem österreichischen Techniker Ignaz von Mitis (1771 bis 1842) gefällten Kupfer(II)-arsenitacetat, das zunächst als „Mitis Grün“ oder „Kirchberger Grün“ in den Handel kam. Der Kaufmann und Farbenhersteller Wilhelm Sattler (1784 bis 1859) baute in Schweinfurt die industrielle Produktion des Farbstoffs auf [5]. Als Ausgangsmaterial wurden das im Vergleich zum Grünspan günstigere Kupfervitriol (Kupfersulfat, CuSO_4), Arsenige Säure (H_3AsO_5), Soda (Na_2CO_3) und Essig eingesetzt. Der nach der Fällung folgende Kristallisationsvorgang wandelte die Niederschläge in die eigentlichen Farbpigmente des „Schweinfurter Grüns“ um. Feine Kristalle führten zu einem hellen Grünpigment, große ergaben ein dunkles „feurigeres“ Grün. Die Kristallbildung ist

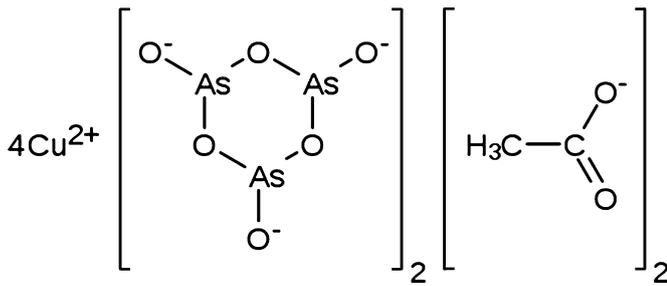


Bild 2. Formelardstellung des Kupfer(II)-arsenitacetats Schweinfurter Grün.

abhängig vom Abkühlungsprozess, der Konzentration und der Temperatur der verwendeten Lösungen.

Schweinfurter Grün ist konkret als Doppelsalz Kupfer(II)-arsenitacetat der Formel $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 5\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ zu beschreiben [6] (CAS-Nr.: 12002-03-8, Bild 2). Es wurde u. a. in Ölfarben, Pastell- und Wachsstiften eingesetzt. Vor allem im 19. Jahrhundert fand es breite Verwendung als Farbe in der Tapetenfabrikation und als Wandanstrich sowie in Teppichen, Vorhängen, Ballkleidern und in der Malerei. Weiterhin diente das Pigment zum Einfärben von Lebensmitteln, Süßwaren, künstlichen Blumen und Weihnachtsbäumen, von Einpackpapier für Lebensmittel, als Anstrichfarbe für Möbel, Kinderspielzeug und für Linoleumfußböden [7]. Neben einer Reihe unterschiedlicher Bezeichnungen für die gleiche Substanz gab es auch eine große Anzahl von Varianten dieses Pigments. Diese unterschieden sich hinsichtlich der verwendeten Rohstoffe und der Reaktionsprozesse und wurden ebenfalls unter unterschiedlichen Handelsnamen geführt. Zur Modulierung der Farbabstufungen wurden u. a. Schwerspat, Gips, Chromgelb oder Bleisulfat hinzugegeben. Daher lassen sich bis heute annähernd 100 verschiedene Bezeichnungen für Schweinfurter Grün und seine Derivate finden [2] (Tabelle). Nur von wenigen Produkten haben sich bis heute originale Gebinde erhalten, die einer chemischen Analyse unterzogen werden könnten.

Tabelle. Trivial- und Handelsnamen für Kupferarsenitacetat und verwandte Pigmente (Auswahl).

Kupferarsenitacetat und verwandte Pigmente	
Baselergrün	Moosgrün
Brixener Grün	Neugrün
Cuprum arsenicosum	Neuwieder Grün
Deckpapiergrün	Originalgrün
Eislebener Grün	Papageigrün
Emerald Green	Pariser Grün
Englisches Grün	Patentgrün
Jasnigger Grün	Scheeles Grün
Kaisergrün	Schober Grün
Kasselergrün	Schöngrün
Kirchberger Grün	Schwedisch Grün
Königgrün	Schwedisches Grün
Leipziger Grün	Schweinfurter Grün
Leobschützer Grün	Uraniagrün
Maigrün	Wiener Grün
Mineralgrün	Wiesngrün
Mitisgrün	Zwickauer Grün

1.2 Regulation

Die Giftwirkung von Arsen kann bereits seit dem Altertum als bekannt gelten. Schon früh wurde auch vor Gesundheitsschäden durch grüne Tapeten gewarnt. Auf der Grundlage solcher Hinweise hatte die preußische Regierung bereits 1838 ein erstes Dekret mit dem Verbot der Anwendung von Schweinfurter Grün zum Tapetenfärben erlassen. Dieses wurde innerhalb eines Jahres zurückgezogen, da es der Wirtschaft schadete. 1848 sprach das preußische Innenministerium erneut ein Verbot arsenhaltiger Zimmeranstriche und Tapeten aus, das in den Folgejahren auf weitere Verbraucherprodukte wie Rollos und Vorhänge ausgeweitet wurde. Verbote gesundheitsschädigender Tapeten bzw. arsenhaltiger Farben traten im neugegründeten Deutschen Kaiserreich 1879 und 1887 in Kraft [7]. Trotz gesetzlicher Restriktionen stellte die Firma Sattler diese Farbe bis 1930, die Firma Gademann bis Mitte des 20. Jahrhunderts her. In den USA produzierte die Firma Weber & Co. Schweinfurter Grün als Malfarbe noch bis in die 1960er-Jahre [2]. Daneben wurde Kupferarsenitacetat bis in die 1940er-Jahre als Pflanzenschutzmittel eingesetzt.

1.3 Vergiftungsgeschehen

Die wechselhafte Geschichte der gesetzlichen Verbote von Schweinfurter Grün hat als Ursache ökonomisch orientierte Widerstände, die sich zunutze machten, dass die rechtssicheren Nachweise, wie es zu einer Arsenvergiftung gekommen war, jeweils nur schwer chemisch darzulegen waren und sind. Nachdem sich im Verlauf des 19. Jahrhunderts die Berichte über Krankheitsfälle nach Aufenthalt in mit arsenhaltigen Tapeten tapezierten Zimmern häuften [8 bis 10], entbrannte eine kontroverse medizinisch-wissenschaftliche Debatte darüber, ob eine mögliche Vergiftung auf die Inhalation arsenhaltiger Staubpartikel oder eines toxischen Gases zurückzuführen sei [8; 11]. In der Mitte des 19. Jahrhunderts konnte darüber nur spekuliert werden, wie *Andreas* [7] gut nachvollzieht. 1895 gelang es *Gosio*, durch Laborversuche aufzuzeigen, dass bestimmte Schimmelpilze, insbesondere *Scopulariopsis brevicaulis*, in Anwesenheit von Kohlenhydraten arsenhaltige Farben wie Schweinfurter Grün unter Bildung von gasförmigen „volatilen“ Substanzen, dem „Gosio-Gas“, umwandeln können. 1933 charakterisierten *Challenger et al.* [12] das „Gosio-Gas“ als Trimethylarsin (CAS-Nr.: 593-88-4). Die Relevanz dieses Umwandlungsprozesses – einerseits für die vielen Erkrankungsfälle im 19. Jahrhundert, andererseits für die Gefährdungseinschätzung heute – ist wissenschaftlich nicht abschließend geklärt [11; 13].

2 Verbreitung

Das Ausmaß der Verwendung arsenhaltiger Tapeten und Anstriche in Deutschland lässt sich aus einem Gutachten „der wissenschaftlichen Deputation für das Medicinalwesen“ von 1859 erahnen, das *Abel* und *Buttenberg* zitieren [14]: „Es sind [in Berlin] wenig Häuser; in denen nicht wenigstens die Wände eines Zimmers mit grünen arsenikhaltigen Farben angestrichen sind.“ 1915 ergab die Prüfung 311 verschiedener Tapeten, dass 80 % davon Arsen enthielten [15]. Laut *Buchner* wurde der „jährliche Verbrauch grüner arsenhaltiger Farben in einer Stadt von der Größe Augsburgs mindestens auf 6–8 Zentner geschätzt“, dabei brauchte man für ein Zimmer mittlerer Größe „1 ½ bis 2 ½ Pfund“

[16]. Weitere Angaben über die Farbmengen, die zum Anstrich der Wände eines mittelgroßen Zimmers nötig waren, finden sich wiederum bei *Abel* und *Buttenberg* [14]: „Nach Hoh wurde zum Anstrich der Wände eines mittelgroßen Zimmers oft über 1 kg Farbe benutzt, die in 100 Theilen wenigstens 58 Theile As_2O_3 enthielt.“

Arsenhaltige Farben müssen nicht notwendigerweise grün sein: Die Beimischung schwefelhaltiger Pigmente erzeugte eine schwarze, die Zugabe von Salmiakgeist eine tiefblaue Färbung [17]. Auch andere Farben wie Blau, Rot, Pink, Gelb, Braun, Grau, sogar Weiß konnten arsenhaltig sein [15; 18 bis 24]. Einen beeindruckenden Überblick zur dekorativen Vielfalt arsenhaltiger Tapeten gibt *Hawksley* [25]. Zusätzlich sind Wanddekorationen und Farbfassungen (farblich gestaltete Oberflächen) insbesondere bemalter Holzbalkendecken oder hölzerner Raumausstattungen sowie Wandfassungen und Wandmalereien aus früheren Jahrhunderten zu berücksichtigen, die die wasserunlöslichen Arsensulfide Auripigment oder Realgar enthalten können.

Auf Ölgemälden entsteht Arsen trioxid durch Fotoabbau von Arsensulfiden, aber auch als Endprodukt der chemischen Degradation von „Emerald Green“ (Kupferarsenitacetat) [26]. Bei solchen Abbauprozessen liegt Arsen nicht länger in partikelgebundener Form vor, sondern kann auf dem gesamten Gemälde in allen Farb- und Lackschichten, in der Umgebung von eisen- und aluminiumhaltigen Partikeln sowie in der Holzstruktur von Tafelbildern nachgewiesen werden. Man nimmt an, dass das Arsen in relativ gut wasserlöslicher Form als Arsen trioxid migriert [27].

Keune et al. konnten anhand von fünf Gemälden aus dem 17. und 19. Jahrhundert, die Auripigment, Realgar oder Emerald Green enthielten, Arsen in allen Farbschichten und von der Holzaufgabe bis zur obersten Lackschicht nachweisen [28]. Während sich As^{3+} -Spezies dabei oftmals in der Nähe intakter Pigmentpartikel fanden, konnten in weiterer Entfernung davon As^{5+} -Partikel detektiert werden. Bei dem Van-Gogh-Bild „Interieur eines Restaurants“ fanden sich selbst bei mikroskopisch intakt erscheinender Emerald-Green-Farbschicht durchgehend in der bleiweißen Grundierung geringe Mengen Arsen. Da die Arsenmigration vermutlich wasserbasiert ist, sollte Feuchtigkeit vermieden werden.

Der vorliegende Artikel konzentriert sich auf Tätigkeiten mit arsenhaltigen grünen Farbpigmenten in Architekturfassungen und Wandmalereien. Diese sind vor allem bei Bau- und Ausstattungsphasen des 19. – vereinzelt aber auch des frühen 20. – Jahrhunderts zu erwarten. Die relevanten historischen Farbfassungen liegen in sehr vielen Fällen heute nicht sichtbar unter jüngeren Schichten (**Bild 3**). Es ist zu beachten, dass auch der Untergrund (Putz/Holz, Grundierungen, ältere Farbschichten) unter arsenhaltigen Tapetenlagen mit Arsen kontaminiert sein kann.

3 Befund, Nachweis und Analyse

3.1 Chemische Analytik

Die Identifikation von Schweinfurter Grün in historischen Wandfassungen war in den vergangenen Dekaden häufig ein Zufallsbefund. Auf der Grundlage unseres heutigen



Bild 3. Schweinfurter Grün, entdeckt in einer historischen Wandfassung unter neuzeitlicher Tapete.

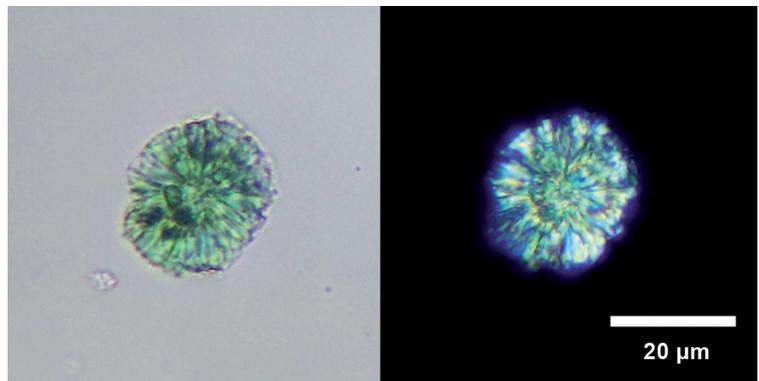


Bild 4. Pigmentkorn Schweinfurter Grün im Mikroskop (Hellfeld und Dunkelfeld).

Wissens und der analytischen Möglichkeiten muss hier in Zukunft systematisch vorgegangen werden. Ein wichtiges Kriterium ist zunächst die mögliche Datierung der grünen Farbschicht, die bei einer restauratorischen Befunduntersuchung erfasst wird. Grüne Fassungen aus dem 19. Jahrhundert müssen als potenziell arsenbelastet angesehen werden. Ein solcher Verdacht ist durch naturwissenschaftliche Analysen zu bestätigen oder zu widerlegen. Aus restauratorisch-denkmalpflegerischer Sicht muss das konkret eingesetzte Pigment aus der oder den Fassungen eindeutig bestimmt werden.

Schweinfurter Grün kann mithilfe der Polarisationsmikroskopie anhand der morphologischen Eigenschaften in Pulverproben identifiziert werden [29] (s. auch **Bild 4**). Zur Klärung bzw. Dokumentation der Baugeschichte sind Querschliffe üblich (**Bild 5**). Für Pulverproben werden relevante Fassungsbestandteile aus einer Probe herauspräpariert. Dieses Probematerial kann dann mikrochemisch oder instrumentell auf seine Pigmentzusammensetzung überprüft werden [30]. In der Regel wird dabei aufgrund eines positiven Nachweises der Elemente Arsen und Kupfer auf Schweinfurter Grün geschlossen. Moderne instrumentelle Methoden bedienen sich der Röntgenfluoreszenz oder energiedispersiven Röntgenspektroskopie. Zwischen Scheeles Grün und Schweinfurter Grün kann mittels der vorgenannten Methoden nicht unterschieden werden. Möglich ist das nur mit Verfahren, die nicht an der Elementzusammensetzung, sondern der Bestimmung der chemischen Verbindung ansetzen. Dies sind z. B. Röntgendif-

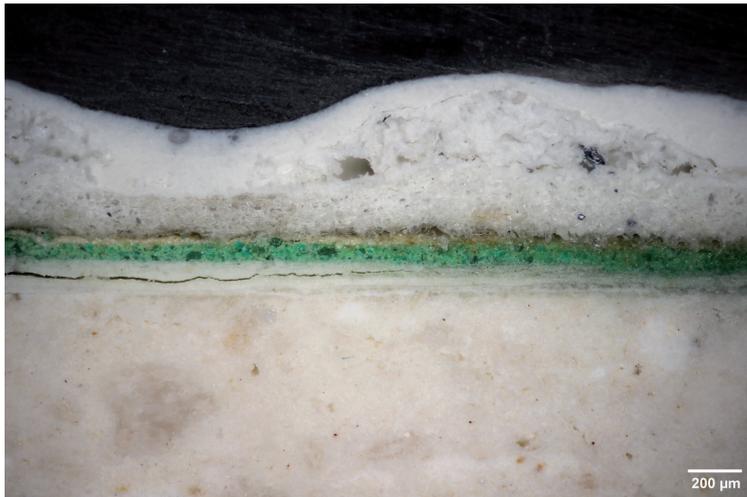


Bild 5. Querschliffaufnahme mit Schweinfurter Grün als zwischenliegende Fassung.

fraktometrie, Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie und Raman-Spektroskopie.

Im Falle „verdächtiger“ Fassungen kann eine erste orientierende Untersuchung auch mittels Röntgenfluoreszenz (μ -XRF) vor Ort geschehen. Dabei ist der Messfleck gut auf die zur Untersuchung vorgesehene Fläche zu fokussieren. Weil diese frei zugänglich sein muss, ist auch diese Untersuchungsmethode in der Regel mit einer destruktiven Beprobung verbunden. Die Fläche darf beispielsweise keine transparenten Überzüge tragen; weiterhin sind Messinformationen von angrenzenden und unterliegenden Farben zu berücksichtigen. Die Untersuchung muss von qualifizierten Fachleuten vorgenommen werden, da automatisierte Auswertungen zu falschen Ergebnissen führen können. Zudem ist für den Ausführenden zwingend ein Fachkundenachweis nach Strahlenschutzverordnung vorgeschrieben [31]. Daher ist es oft praktikabler, kleine Proben, die die Fassung oder die Fassungsfolge tragen, in spezialisierte Laboratorien zu senden. Unabdingbare Voraussetzung ist die präzise Probeentnahme am Objekt und deren Dokumentation. Im Labor ist die weitere Aufbereitung der Probe entscheidend.

Das gesamte Probenpaket besteht nicht nur aus der Farbfassung, sondern immer aus dem Malschichtträger (Holz, Putz aus Kalk oder/und Gips mit Zuschlägen oder einer Tapete) sowie Bindemittel wie Stärke und Leim. Diese Gemeingeteile sollten die Probe nicht stören, sodass damit eine sichere Identifikation des Farbpigments möglich ist. Bei der Untersuchung des Probematerials ist immer dieser komplexe, heterogene Aufbau zu berücksichtigen. Beispielsweise ist der Arsengehalt bei Untersuchung allein des Pigments sehr hoch, und wird umso niedriger, je mehr Massenkomponten aus dem Umfeld (andere Malschichten, Mal- oder Grundputz etc.) mit in die Aufbereitung zur Analyse kommen. Quantitative Angaben müssen daher Bezug auf die Schichten nehmen.

Für die Bewertung von Arbeitsplätzen können zum quantitativen Nachweis Luftmessungen durchgeführt bzw. Wisch- oder Materialproben analysiert werden [32]. Sollen nur sedimentierte Stäube untersucht werden, stehen zwei standardisierte Methoden zur Verfügung: Entweder man führt eine Wischprobe durch (siehe MGU-Information zum Probenahmeset für Wischproben – Metalle [33]) oder analysiert Materialproben als solche. Der Aufschluss erfolgt ana-

log der Luftprobenanalytik, die quantitative Bestimmung ebenfalls (s. u.). Bei der Untersuchung von Materialproben ist es hilfreich, wenn eine hinreichende Masse zur Verfügung steht. Empfehlenswert sind Mengen ab ca. 100 mg, wobei eine vorherige Rücksprache mit dem zu beauftragenden Labor anzuraten ist.

Als Luftmessung ist eine zweistündige Probenahme bei einem Probenahmeluftvolumen von 10 l/min zu empfehlen. Die quantitative Analyse von Arsen und seinen Verbindungen erfolgt atomabsorptionsspektrometrisch mittels Grafitrohrfentechnik (ET-AAS) oder induktiv gekoppeltem Plasma mit massenspektrometrischer Detektion (ICP-MS) nach Säureaufschluss [32]. Diese Analysenverfahren sind die zurzeit empfindlichsten Nachweismethoden für Elemente im Ultraspurenbereich, wobei die ET-AAS ein Einzelement- und die ICP-MS ein Multielementverfahren darstellt.

Die Analyse von Arsin (Arsenwasserstoff) kann mittels AAS-Hydridtechnik erfolgen [32]. Diese ist weitaus aufwendiger als die vorher genannten Messverfahren. Ob es sich für die spezielle Fragestellung eignet, müsste zuvor mit dem Analysenlabor geklärt werden.

3.2 Analysen in biologischem Material

Arsen wird sehr schnell aus dem Blut eliminiert; der Arsengehalt im Urin spiegelt eine nur wenige Tage zurückliegende Exposition wider. Um eine korrekte Bestimmung der beruflichen Arsenbelastung zu ermöglichen, wird in der Literatur eine differenzierte Bestimmung von anorganischen und methylierten Arsenverbindungen sowie Arsenobetain empfohlen [34 bis 37]. Dies gilt insbesondere bei einer erhöhten ernährungsbedingten Arsenaufnahme beispielsweise durch Fischkonsum.

Bei länger zurückliegenden Expositionen wurden in epidemiologischen Studien aufgrund der ausgeprägten Affinität von Arsen zu schwefelhaltigen Strukturen wie Keratin zuweilen Haare und Fingernägel als Indikatormedien herangezogen. Der Vorteil der Haar- und Nagelanalysen liegt in der einfachen, nicht invasiven Probenahme. Sie gelten aber als relativ ungenau, weil zahlreiche Parameter die Analysenergebnisse beeinflussen können [38; 39]. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Hautanhangsgebilde ist individuell unterschiedlich und von weiteren Faktoren wie z. B. Erkrankungen, Ernährungsstatus etc. abhängig. Farbe, Pflege sowie Bleich- oder Färbemittel beeinflussen den Analytgehalt der Haare. Eine Standardisierung der Analytik fehlt bislang.

Zurzeit gibt es keine anerkannten Norm-, Referenz- oder umweltmedizinischen Grenzwerte für Haare und Nägel in Deutschland. Literaturangaben zum Arsengehalt in Haaren streuen erheblich und liegen in Europa sowie in den USA zwischen 0,01 und 0,2 $\mu\text{g/g}$ [40].

Nach Auffassung des deutschen Umweltbundesamts ist „mit Ausnahme von Methylquecksilber [...] die Haaranalyse nicht zur Beurteilung der individuellen Schwermetallbelastung und nicht als diagnostisches Verfahren zur Feststellung oder zum Ausschluss von erhöhten Schwermetallbelastungen geeignet. Aussagen zur gesundheitlichen Relevanz der Ergebnisse derartiger Untersuchungen sind daher nicht zulässig.“ Weiter heißt es aber: „Bei ausreichend großen Populationen und auf Gruppenebene kann die Haaranalyse als Screening-

verfahren zur Beurteilung der Belastung durch Nikotin, anorganische Arsenverbindungen oder Blei herangezogen werden. Da erhöhte Schadstoffgehalte in Haaren sowohl aus interner Einlagerung über den Pfad Blut-Haarmatrix als auch über externe Kontamination aus Quellen wie Luft, Kosmetika oder Wasser stammen können, kann anhand der Haaranalyse i. d. R. jedoch nicht auf die Quelle der Exposition geschlossen werden“ [40].

Drexler und Schaller konstatieren, dass sich die Haaranalyse zwar als Screeningmethode zur Beurteilung einer Exposition gegenüber Blei, Cadmium und anorganischen Arsenverbindungen eigene, aber keine quantitativen Aussagen auf individueller Ebene ermöglichen. Nach ihrer Ansicht können Belastungsverläufe über die Zeit bewertet werden, wenn z. B. basisnahes und basisfernes Haar miteinander verglichen wird [38].

4 Exposition und Gefährdung

Bei der Gefährdungseinschätzung für Tätigkeiten mit Schweinfurter Grün in Wandfassungen sollten verschiedene Expositionsszenarien berücksichtigt werden. Werden die Räumlichkeiten als Wohn- oder Arbeitsraum genutzt, ist mit einem ständigen Aufenthalt der Personen vor Ort zu rechnen. Bei museal genutzten Gebäuden sind jeweils unterschiedliche Personengruppen zu betrachten, die verschiedene Ansprüche an Schutzmaßnahmen und Schutzausrüstung stellen. Solche Bauwerke sind Arbeitsplätze von Restauratorinnen und Restauratoren, die über größere Zeiträume direkt an den Wänden und Decken arbeiten. Auch Beschäftigte von Handwerksfirmen, die Arbeiten an den Wänden ausführen, sind potenziell gefährdet. Sie sind ggf. nur kurzzeitig, dann aber möglicherweise unter Staubeentwicklung, in kontaminierten Räumen tätig. Zudem sind Museumsräume Arbeitsplätze von Aufsichts- und Fachpersonal. Die kürzeste Aufenthaltsdauer ergibt sich für Museumsbesucherinnen und -besucher.

4.1 Aufnahmewege

Arsenhaltiger Staub (Farbabrieb) kann über die Atemwege, u. U. auch über den Mund, aufgenommen werden. Im Hinblick auf eine mögliche Staubbildung mit arsenhaltigen Partikeln wird in einem Übersichtsartikel von Cullen und Bentley folgendes Fallbeispiel zitiert [11]: „The USA ambassador to Italy [...] had to resign her position in 1956 on account of arsenic poisoning. She had slept at the Embassy in a room with a ceiling decorated with arsenic-laden materials. A washing machine on the floor immediately above caused vibrations and lead arsenate particles fell as a ‘gray dust.’“ In einer anderen Literaturquelle wird der von der Decke rieselnde Staub noch weiter als „lead arsenate dust“ spezifiziert [41].

Abel und Buttenberg schreiben Ende des 19. Jahrhunderts [14]: „In einer ganzen Zahl von Fällen ist es außerdem gelungen, mit dem Luftstaube abgelagertes Arsen auf den Möbeln und dem Fußboden der Zimmer nachzuweisen. Vielfach liest man, dass Tapezierer vor dem Ankleben oder Abreißen arsenhaltiger Tapeten große Scheu hatten, weil sie in Folge der Einathmung des dabei unvermeidlich entstehenden arsenhaltigen Staubes regelmäßig unwohl oder selbst erheblich krank wurden.“

Fabian machte 1860 folgende Beobachtung bei der Untersuchung eines Tapetenstücks mit „bedeutenden“ Mengen

Arsen [42]: „Die vorherrschend grüne Tapete zeigte sich nur wenig satiniert und war in Folge dessen durch schwaches Reiben die aufgetragene Farbe leicht abzulösen.“ Ähnliches traf auf eine Tapete mit einer als „pompejanischroth“ bezeichneten Farbe zu, bei der laut Neubauer der Arsengehalt ein „ganz enormer“ war. Die Tapete sei nicht satiniert gewesen, „so dass sie schon beim schwachen Reiben viel Farbe abgab.“ In einem anderen Artikel über arsenhaltige Pigmente wird der Fall eines vergifteten Kindes aufgegriffen, das in einem Zimmer mit arsenhaltigem „green flock paper“ gespielt hatte. Unter dem Einfluss von Feuchtigkeit ließ sich die Farbe leicht ablösen [43]. Zum Farbanteil von „Scheele’s Green“ an der Gesamttapete heißt es: „Six square inches of this paper, weighing 41.47 grains, contained 12.99 grains of the green pigment.“

Vermutlich lassen sich nicht alle Arsenvergiftungen, die im 19. Jahrhundert in Räumen mit arsenhaltigen Wandfarben auftraten, mit der inhalativen oder oralen Aufnahme von Arsenstaub erklären. Laut Abel und Buttenberg traten Arsenvergiftungen mit nachgewiesenem Arsen im Harn der Erkrankten aber auch in Zimmern auf, „in denen die arsenhaltige Farbe fest und unverstäubbar an der Wand haftet, in Räumen ferner, in denen ein arsenhaltiger Anstrich mit einem arsenfreien Übermalt oder eine arsenhaltige Tapete mit einer oder mehreren arsenfreien Tapeten überklebt ist“ [14].

Kontrovers diskutiert wird seit anderthalb Jahrhunderten die Umwandlung in gasförmige arsenhaltige Produkte (Trimethylarsin, Arsenwasserstoff) durch chemische oder biologische Prozesse. Die Datenlage hierzu ist immer noch unzulänglich [11; 15]. Die Entstehung des nach Knoblauch riechenden Trimethylarsins setzt wahrscheinlich die Anwesenheit von Schimmelpilzen voraus. Bereits 1859 hatte Gmelin festgestellt, dass feuchte nach Norden und ebenerdig gelegene Zimmer besonders für die Entstehung flüchtiger Arsenverbindungen geeignet scheinen [44]. Schimmelbildung auf historischen Tapeten ist nicht ungewöhnlich [45].

Zur Hautresorption findet sich im MAK-Wert-Nachtrag Arsen und anorganische Arsenverbindungen 2015 folgendes [46]: „Die Penetration für fünfwertige Arsenverbindungen wurde gezeigt, die für dreiwertige ist zu vermuten. Das Ausmaß der Penetration ist sicherlich von der Löslichkeit abhängig, so dass die anorganischen Arsenverbindungen mit Ausnahme von Arsen selbst und Galliumarsenid, die beide sehr schlecht wasserlöslich sind, mit „H“ markiert werden. [...] Für die hautpenetrierenden Verbindungen ist [...] keine unbedenkliche Belastung abschätzbar, so dass auch bei geringen perkutan aufgenommenen Mengen von einer Erhöhung des kanzerogenen bzw. genotoxischen Risikos ausgegangen werden muss.“

Eine Aufnahme von Kupferarsenitacetat über die Haut ist wegen seiner sehr niedrigen Wasserlöslichkeit als gering einzuschätzen.

4.2 Toxikologische Wirkung

Nach der Resorption verteilt sich Arsen in alle Gewebe. In Haut, Niere, Leber und Lunge wurden in Tierversuchen die höchsten Mengen gefunden [47]. Als akute toxische Wirkungen von Arsen und Arsenverbindungen können Störungen des Herz-Kreislauf-Systems, des Nervensystems, des Magen-Darm-Trakts und der Stoffwechselfunktionen auftreten. Meistens sind dabei dreiwertige anorganische Arsenverbindungen toxischer als fünfwertige. Nach chroni-

scher Exposition wurden Hautveränderungen, Durchblutungsstörungen, kardiovaskuläre Erkrankungen, neurotoxische und entwicklungstoxische Wirkungen beschrieben. Aufgrund epidemiologischer Studien gibt es eine gesicherte Evidenz für ein vermehrtes Auftreten von Lungentumoren nach inhalativer Arsenexposition. Orale Aufnahme von Arsen über das Trinkwasser wurde mit einem vermehrten Auftreten von Tumoren an Harnblase, Niere, Haut und Lunge in Verbindung gebracht [47].

Insgesamt ist festzuhalten, dass sich die unterschiedlichen Arsenspezies in ihrer Toxizität deutlich unterscheiden können. Die traditionelle Differenzierung zwischen anorganischen und organischen Arsenverbindungen ist nicht unbedingt zielführend, da im Metabolismus die Umwandlung von anorganischen Arsenverbindungen in organische methylierte Metabolite erfolgt [48]. Die geringe Wasserlöslichkeit von Farbpigmenten wie Schweinfurter Grün lässt eine relativ niedrige Bioverfügbarkeit eingeatmeter Partikel vermuten. Im sauren Milieu des Magens ist eine Freisetzung von Arsen wahrscheinlicher.

Zuverlässige Literaturdaten zur Toxikologie speziell von Kupferarsenitacetat sind jedoch lückenhaft. So fehlen ausreichende Angaben zur akuten Reizwirkung. Im Zusammenhang mit der – inzwischen obsoleten – Anwendung von Kupfer(II)-arsenitacetat in der Schädlingsbekämpfung gibt es Berichte über chronische Reizwirkungen an Augen und oberen Atemwegen. Bereits mäßige berufliche Exposition gegenüber Kupfer(II)-arsenitacetat soll charakteristische Hautveränderungen hervorgerufen haben. So wurden Hautekzeme der Nasolabialfalten sowie der Leiste und des Hodensacks beschrieben, die später mit schwarzen Narben abheilten. Typisch scheint auch eine Hyperpigmentierung der Haut insbesondere von lichtexponierten Stellen zu sein („raindrop appearance“) [49; 50].

Ob die volatile Substanz Trimethylarsin für die beobachteten erheblichen gesundheitlichen Auswirkungen der arsenhaltigen Tapeten im 19. Jahrhundert verantwortlich war, ist bis heute unklar. Nach aktuellen Erkenntnissen können die in historischen Fallbeschreibungen geschilderten starken akuten und chronischen toxischen Effekte nicht befriedigend mit einer potenziellen Bildung von Trimethylarsin erklärt werden [11; 51].

Trimethylarsin ist *in vitro* gentoxisch [11]. In Bezug auf Gentoxizität und Kanzerogenität beim Menschen gibt es für die organischen Arsenverbindungen keine verwertbaren Daten. Arsen und die anorganischen Arsenverbindungen, die im Stoffwechsel zu methylierten Arsenverbindungen umgewandelt werden, sind aber als Humankanzerogene eingestuft (s. o.) [52].

Theoretisch könnte auch Arsenwasserstoff (Arsin) freigesetzt werden. Zielorgan der hochtoxischen Wirkung von Arsin ist das blutbildende System. Da Arsin einen sehr starken Geruch aufweist, der auch schon in geringsten Dosen wahrgenommen wird, erscheint es plausibel, dass „unter Praxisbedingungen die Exposition gegen Arsenwasserstoff sehr gering sein wird. Die daraus resultierende Arsenbelastung dürfte im Bereich der Hintergrundbelastung durch andere Arsenverbindungen liegen, so dass ein mögliches kanzerogenes Risiko demnach als sehr gering anzusehen wäre. Quantitative Daten hierzu liegen allerdings nicht vor“ [53].

5 Grenzwerte

Die Bewertung der gemessenen Konzentrationen geschieht generell in Abhängigkeit von der Tätigkeit der Beschäftigten: Bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen (z. B. Baumaßnahmen, restauratorische Arbeiten) greift in Deutschland das Gefahrstoffrecht mit seinen Arbeitsplatzgrenzwerten (AGW) [54]. Finden andere Tätigkeit in einem durch Gefahrstoffe kontaminierten Raum (z. B. Büroraum, Museum) statt, so liegt ein Innenraumarbeitsplatz vor. Hier gelten die toxikologisch abgeleiteten Richtwerte (RW) des Ausschusses für Innenraumrichtwerte des Umweltbundesamtes [55]. Diese sind deutlich niedriger als die AGW, da es sich hierbei üblicherweise um Langzeitwerte (24 Stunden an sieben Tagen pro Woche) handelt, die unter Berücksichtigung von Unsicherheitsfaktoren für die gesamte Bevölkerung gelten. Für die Stoffe, für die es (noch) keine Innenraumrichtwerte gibt, können die statistisch abgeleiteten Innenraumarbeitsplatz-Referenzwerte (IRW) des Instituts für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) herangezogen werden [56].

Für viele krebserzeugende Stoffe gibt es keinen AGW, da keine toxikologische Wirkschwelle angegeben werden kann. Seit Neufassung der deutschen Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) 2005 gilt das Risiko-Konzept [57]: Der Wert für das Toleranzrisiko, das einem statistischen zusätzlichen Krebsrisiko von 4 : 1 000 entspricht (d. h. statistisch erkranken von 1 000 während des gesamten Arbeitslebens in gleichbleibender Höhe exponierte Personen vier zusätzlich an Krebs) beträgt für als krebserzeugend nach Kategorie 1A oder 1B eingestufte Arsenverbindungen $8,5 \mu\text{g As}/\text{m}^3$. Oberhalb des Toleranzrisikos sollten Beschäftigte grundsätzlich nicht (oder nur kurzzeitig) exponiert werden. Der Wert für das Akzeptanzrisiko entspricht derzeit einem statistischen zusätzlichen Krebsrisiko von 4 : 10 000, und liegt bei $0,85 \mu\text{g As}/\text{m}^3$. Als Zielwert werden $0,08 \mu\text{g As}/\text{m}^3$ angestrebt.

In dieselbe Größenordnung kommt die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit, die auf der Basis epidemiologischer Studien für Krebserkrankungen von Lunge, Haut und Harnblase sowie für Hautschädigungen mittels Benchmarkberechnungen einen unteren Vertrauensbereich für ein Zusatzrisiko von 1 % von $0,5$ bis $8 \mu\text{g Arsen}$ in Lebensmitteln pro Kilogramm Körpergewicht und Tag ermittelte [47]. Nach Anlage 2 der deutschen Trinkwasserverordnung (Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch) liegt der Grenzwert für Arsen im Trinkwasser bei $10 \mu\text{g}/\text{l}$ [58].

Den Luftwerten, die für Toleranz- und Akzeptanzrisiken errechnet worden sind (s. o.), werden in den Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) 910 Äquivalenzwerte im biologischen Material zugeordnet. Für Arsenverbindungen wurde als Äquivalenzwert zur Toleranzkonzentration $40 \mu\text{g}/\text{l}$ abgeleitet, die Akzeptanzschwelle entspricht $14 \mu\text{g}/\text{l}$ im Urin [59].

6 Berufskrankheiten

Im Merkblatt zur Berufskrankheit Nr. 1108 „Durch berufliche Exposition mit Arsen oder seinen Verbindungen hervorgerufene Erkrankungen“, das aus dem Jahr 1964 stammt, werden „arsenhaltige Farben und Anstrichmittel (Schiffsbodenanstrich)“ als Gefahrenquellen genannt. Nach der Berufskrankheiten-Dokumentation der gewerblichen

Berufsgenossenschaften und Unfallversicherungsträger der öffentlichen Hand in Deutschland [60] erhielten in den Jahren 2002 bis 2016 knapp 70 Versicherte eine Anerkennung nach BK Nr. 1108. Die verschlagworteten Berufsgruppen und Arbeitsbereiche geben allerdings keine Hinweise darauf, dass auch Fachkräfte aus den Branchen Konservierung und Restaurierung betroffen waren.

Allerdings berichteten *Hagemeyer* et al. 2015 über den Fall einer vermutlich durch Arsen hervorgerufenen Harnblasenkrebserkrankung. Bei einer Museumsrestauratorin, die in ihrem Berufsleben insgesamt 39 Jahre gegenüber Arsen- und Arsenverbindungen in Form von Pulver oder „Arsenseife“ zur Insektenbekämpfung exponiert gewesen war, wurde 1998 ein Basaliom und 2014 ein Urothelkarzinom der Harnblase diagnostiziert [61].

In einer amerikanischen Veröffentlichung von 1981 wird der Fall einer mutmaßlichen Vergiftung durch Arsenwasserstoff bei Restaurierungsarbeiten eines großen Wandgemäldes aus dem 19. Jahrhundert vorgestellt: Hierbei entwickelten Beschäftigte Kopfschmerzen, Schwäche, Benommenheit und Übelkeit. Eine Mitarbeiterin klagte über häufiges Erbrechen und eine Rotfärbung des Urins. Bekannt war, dass die Farbpigmente des Gemäldes arsenhaltig waren und das bearbeitete Panoramabild rückseitig zusätzlich in den 1930er-Jahren zum Brandschutz und gegen Mottenbefall mit toxischen Substanzen behandelt wurde, die Arsen, Blei und Antimon enthielten. Zu den verwendeten Farben gehörten Emerald Green, „Cobalt Violet“ und „King's Yellow“ (Auripigment). Vor der Restaurierung analysierte Proben wiesen geringe Arsenmengen auf. Nach den primären Reinigungsschritten, in deren Folge die beschriebenen Krankheitssymptome auftraten, wurden im Hinblick auf AsH₃ zwei personengetragene und zwei stationäre Luftproben genommen, die 67 und 10 µg/m³ bzw. 37 und 26 µg/m³ Arsenwasserstoff enthielten. Die Autoren dieser Kasuistik diskutieren in ihrer Veröffentlichung die ungewöhnliche Umwandlung von Arsen zu Arsenwasserstoff unter weitgehend alkalischen Bedingungen infolge des ersten Reinigungsschritts. Eine denkbare Beteiligung weiterer Substanzen der Reinigungslösung oder anderer Faktoren an diesem Umwandlungsprozess wird allerdings auch nicht ausgeschlossen. Die mögliche Verursachung der gesundheitlichen Probleme durch die Reinigungsmittel, die zur Säuberung des Kunstwerks eingesetzt worden waren, wurde nicht betrachtet [62].

7 Schutzmaßnahmen

Gemäß § 4 ArbSchG hat der Unternehmer bei der Festlegung der Schutzmaßnahmen den Stand der Technik, Arbeitsmedizin und Hygiene sowie sonstige gesicherte arbeitswissenschaftliche Erkenntnisse zu berücksichtigen [63]. Ferner ist das sogenannte TOP-Prinzip anzuwenden, d. h. die Rangfolge von technischen, organisatorischen und persönlichen Schutzmaßnahmen. Der Grad der Schutzmaßnahmen sollte dabei an die Tätigkeiten und die Höhe der möglichen Exposition angepasst werden.

Bei Tätigkeiten mit durch Schweinfurter Grün kontaminierten Objekten ist das Gefahrstoffrecht anzuwenden. Aufgaben, die der Unternehmer zu beachten und umzusetzen hat, werden insbesondere in §§ 6 und 7 bis 11 GefStoffV geregelt [57]. Für die Gefährdungsbeurteilung müssen die Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) 400 „Gefähr-

dungsbeurteilung für Tätigkeiten mit Gefahrstoffen“, TRGS 401 „Gefährdung durch Hautkontakt – Ermittlung, Beurteilung, Maßnahmen“ und TRGS 402 „Ermitteln und Beurteilen der Gefährdungen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen: Inhalative Exposition“ beachtet werden. Wichtige Informationen enthalten auch die TRGS 500 „Schutzmaßnahmen“ und die TRGS 561 „Tätigkeiten mit krebserzeugenden Metallen und ihren Verbindungen“ [64–68].

Bei der Durchführung der Gefährdungsbeurteilung sowie bei der Festlegung der Schutzmaßnahmen sollte eine Fachkraft für Arbeitssicherheit und der Betriebsarzt oder die Betriebsärztin beratend und unterstützend herangezogen werden. Des Weiteren empfiehlt es sich, einen verantwortlichen Sicherheitskoordinator zu bestellen.

Die nachfolgenden Hinweise bieten nur einen groben Überblick. In Abhängigkeit vom Ergebnis der konkreten Gefährdungsbeurteilung sind sie jeweils objekt- sowie ortsspezifisch umzusetzen und zu komplettieren. Die Unfallkasse Sachsen bereitet derzeit einen ausführlichen Handlungsleitfaden vor.

7.1 Technische Schutzmaßnahmen

Nach § 7 GefStoffV sind Arbeitsverfahren so zu wählen, dass Emissionen vermieden werden, indem diese z. B. direkt an der Entstehungsstelle erfasst und abgesaugt werden. Daher sollten bei Einsatz von Geräten, z. B. Fräsen, staubarme Systeme mit integrierter Absaugung verwendet werden. Bei Baumaßnahmen sollte entsprechend der TRGS 524 „Arbeiten in kontaminierten Bereichen“ ein Schwarz-Weiß-Bereich eingerichtet werden, um eine Verschleppung der Gefahrstoffe in nicht kontaminierte Bereiche zu vermeiden [67]. Der Schwarz-Weiß-Bereich ist mit einer technischen Lüftung im Unterdruck zu betreiben. Restaurierungen von Gegenständen, die Schweinfurter Grün enthalten, sind in Digestorien oder Gloveboxen durchzuführen. Größere Gegenstände können in technisch belüfteten Kabinen bearbeitet werden. Weitere Informationen finden sich in der DGUV Regel 109-002 „Arbeitsplatzlüftung – Lufttechnische Maßnahmen“ [69].

In Räumen, in denen sich Innenraumarbeitsplätze befinden oder in denen sich Personen nur kurzfristig aufhalten, sollte bei Verdacht auf eine Luftbelastung mit Gefahrstoffen eine Raumluftanalyse durchgeführt werden. Aufgrund der krebserzeugenden Wirkung von Arsen und seinen Verbindungen ist die Konzentration in der Raumluft soweit wie möglich zu minimieren. Dies kann durch Abschottung (z. B. Glasvitrine, Versiegelung) oder effiziente Belüftung erreicht werden. Bei arsenhaltigen Fassungen sollte regelmäßig die Festigkeit überprüft und gegebenenfalls die Bindung der Pigmente durch Konsolidierungsmaßnahmen wiederhergestellt werden [70; 71]. Zur Raumbelüftung sollte einer technischen Lüftungsanlage der Vorzug gegeben werden, da natürliche Lüftung keinen ausreichenden Luftwechsel gewährleistet. Die Lüftungsanlage muss entsprechend den Anforderungen konzipiert und installiert werden, wobei eine regelmäßige Instandhaltung und Reinigung als integraler Bestandteil des Lüftungskonzepts zu gelten hat.

7.2 Organisatorische Schutzmaßnahmen

Wenn die technischen Schutzmaßnahmen nicht ausreichen, um eine Gefährdung zu verhindern oder auf ein Minimum zu reduzieren, müssen zusätzlich organisatorische

Schutzmaßnahmen getroffen werden. Dazu können die Reduzierung der Expositionsdauer und/oder der Anzahl exponierter Beschäftigter gehören.

Bei der Einrichtung der Arbeitsplätze ist darauf zu achten, dass Ablagerungen von Partikeln und Staub leicht und effektiv beseitigt werden können. Nischen, unnötige Ablageflächen usw. sind zu vermeiden. Es müssen Regelungen zu Umfang und Regelmäßigkeit der Reinigungsmaßnahmen sowie der dabei zu beachtenden Schutzmaßnahmen und einzusetzende Arbeitsmittel (z. B. Staubsauger mit Feinfiltertechnik der Staubklasse H) festgelegt werden.

Bei einer Exposition während und durch Baumaßnahmen und bei restauratorischen Arbeiten muss das eingesetzte Personal mit Tätigkeiten in kontaminierten Bereichen und mit kontaminierten Gegenständen vertraut und entsprechend unterwiesen sein. An Innenraumarbeitsplätzen (Büroräume, Museum) sind die Beschäftigten dahingehend zu unterweisen, dass kontaminierte Objekte z. B. nicht ohne Schutzausrüstung berührt werden dürfen. In die Unterweisung müssen bei Bedarf auch Dritte, wie Reinigungskräfte oder Instandhaltungsfirmen, einbezogen werden.

7.3 Persönliche Schutzausrüstung

Im Bereich der persönlichen Schutzausrüstung sind der erforderliche Atemschutz und Hautschutz zu wählen. Als Mindestanforderung sind eine P3-Partikelmaske und (möglichst säurebeständige) Chemikalienschutzhandschuhe anzusetzen. In wässrigem sauren Milieu kann aus Kupferacetat möglicherweise Arsenige Säure entstehen, unter ungünstigen Umständen (Anwesenheit von Metallkatalysatoren) auch das gasförmige Arsin (AsH_3). In diesem – außergewöhnlichen – Fall wäre ein sicherer Atemschutz nur durch eine Halbmaske mit den Filtern P3 und B, ggf. sogar ABEK, gewährleistet. Die Arbeitskleidung (mit langen Ärmeln und Hosen) ist separat zu reinigen.

8 Erhaltung versus Entsorgung

So wie verbindliche Schutzmaßnahmen für die jeweiligen Arbeitsumgebungen festzulegen sind, ist im Fall der Entdeckung von Schweinfurter Grün im Denkmal auch über den Umgang mit dem historischen Fassungsbestand zu befinden. Das Ziel kann nach sorgfältiger Abwägung der Risiken im Erhalt, in einigen Fällen auch in der offenen Präsentation der relevanten Zeitschicht bestehen. Dabei ist immer eine ausreichende Festigkeit der Malschicht zu gewährleisten, um eine Entwicklung von kontaminiertem Staub zu verhindern. Hierzu muss das Objekt unter restauratorischen Aspekten regelmäßig kontrolliert und ggf. konserviert werden.

Ist vom denkmalpflegerischen Standpunkt ein Erhalt des arsenhaltigen historischen Bestandes nicht zwingend erforderlich, sollte in den zur weiteren Nutzung vorgesehenen Räumen ein planmäßiger Rückbau erwogen werden. Nur damit kann das Gefahrenpotenzial vollständig und dauerhaft beseitigt werden. Die Durchführung einer solchen Maßnahme ist sorgfältig zu planen.

Aus wirtschaftlicher Sicht ist der produzierte Abfall eine wesentliche Position. Es empfiehlt sich ein stufenweises Vorgehen. Anzustreben ist die gezielte Entnahme der relevanten Fassungsschicht mit möglichst geringen Beimengungen unkontaminierter Materialien und deren Entsorgung

als Sondermüll. Die im Objekt verbliebenen deutlich schwächer belasteten Bauteile, aus einer früheren Querkontamination oder Kontamination durch Staubbelastung aus dem ersten Schritt, weisen dann im Idealfall Schadstoffkonzentrationen auf, die gemäß der Feststoff-Zuordnungswerte für nicht aufbereiteten Bauschutt [72] entsorgt werden können.

9 Resümee

Trotz des offiziellen Verbotes seiner Verwendung vor über 150 Jahren ist Scheeles bzw. Schweinfurter Grün auch heute noch im historischen Baubestand – in der Regel verdeckt unter jüngeren Schichten – erhalten. Die Existenz der toxischen Verbindung sowie der von ihr ausgehenden Gefahren sind meist unbekannt. Umgekehrt kann es aber auch vorkommen, dass das davon ausgehende Risiko überschätzt und die betroffenen Bauteile undifferenziert aufwendig und kostenintensiv entsorgt werden. Die Belastungen der Beschäftigten bei Abbruch- und Sanierungsarbeiten durch arsenhaltige Stäube sind in diesem Kontext sehr ernst zu nehmen und den damit verbundenen Gesundheitsgefahren ist durch geeignete Schutzmaßnahmen zu begegnen.

Auch Gefahrstoffe im musealen Arbeitsumfeld [73; 74] und eine mögliche Arsenexposition bei Präsentation, Pflege und Erhaltung historischer Kulturgüter geraten zunehmend in den Fokus des Arbeitsschutzes. Es ist für die Verantwortlichen nicht einfach, das von den Sammlungen und kontaminierten Objekten ausgehende Risiko einzuschätzen. Das hier genauer betrachtete Schweinfurter Grün ist nur ein Beispiel für die Gesamtproblematik. Es gibt eine Vielzahl anderer historischer Farbmittel auf Arsenbasis – und Museumsexponate, die mit arsenhaltigen Bioziden behandelt wurden, sind keine Seltenheit.

Belastbare Daten zur Expositionssituation sind rar. Eine transdisziplinäre Auseinandersetzung mit den gesundheitlichen, denkmalpflegerischen und musealen Herausforderungen könnte für die Zukunft helfen, hier mehr Sicherheit zu schaffen. So sind eine gezielte Recherche zur Verbreitung von Rest- und Probebeständen der relevanten historischen Farbmittel unter der jeweiligen Verkaufsbezeichnung sowie deren chemische Charakterisierung derzeit noch ein Untersuchungsdesiderat. Weiterhin liegen bislang keine objektbezogenen quantitativen Bestimmungen der toxischen Farbbestandteile vor. Die Bestimmung der Nachweisgrenzen für Schweinfurter Grün einerseits in Abhängigkeit von der jeweils vorliegenden, häufig unterschiedlichen Matrix aus Bindemitteln, Farbzusatzstoffen und Malträgern andererseits bei unterschiedlichen Messmethoden ist eine notwendige Aufgabe für die Zukunft.

Auch Luftmessungen und Staubuntersuchungen bei Abbruch-, Sanierungs- und Restaurierungsarbeiten könnten dazu beitragen, mögliche Gefährdungen genauer zu quantifizieren. Wünschenswert wären ferner valide Daten zur Bioverfügbarkeit arsenhaltiger Farbpigmente. Schließlich sollte dem bereits vor mehr als anderthalb Jahrhunderten geäußerten Verdacht, dass aus bestimmten Farbfassungen gasförmige Arsenspezies entstehen könnten, genauer nachgegangen werden. Nur so kann die Gefährdungsbeurteilung auf eine solidere Basis gestellt und die Auswahl der Schutzmaßnahmen erleichtert werden.

Danksagung

Diese Arbeit wurde teilfinanziert durch Zuwendungen des Sächsischen Staatsministerium des Innern an C. F. im Rahmen des Projekts „Entwicklung und Forschung für die Praxis in der Denkmalpflege“, AZ 51–2557/1/3.

Literatur

- [1] *Sattler, H.*: Die mikroskopische Untersuchung des Schweinfurter Grüns und seiner Bildung. *Angew. Chem.* 1 (1888) Nr. 2, S. 35-47.
- [2] *Marrder, C.*: Schweinfurter Grün. Teil 1: Geschichte eines künstlichen Farbpigments. *Restauro* (2004) Nr. 5, S. 326–331.
- [3] Wikipedia: Kupfer(II)-arsenit [https://de.wikipedia.org/wiki/Kupfer\(II\)-arsenit](https://de.wikipedia.org/wiki/Kupfer(II)-arsenit)
- [4] *Bartrip, P. W. J.*: How green was my valance? Environmental arsenic poisoning and the Victorian domestic ideal. *Engl. Hist. Rev.* 109 (1994) Nr. 433, S. 891-913.
- [5] *Scherbaum, J.*: Die Sattlersche Steingutfabrik in Schloss Aschach. *Mitt. Dtsch. Ges. Archäol. Mittelalt. Neuz.* 28 (2015), S. 53-62.
- [6] Wikipedia: Schweinfurter Grün. https://de.wikipedia.org/wiki/Schweinfurter_Gr%C3%BCn
- [7] *Andreas, H.*: Schweinfurter Grün – das brillante Gift. *ChiuZ* 30 (1996) Nr. 1, S. 23-31.
- [8] *Hogg, J.*: Arsenical wall-paper poisoning. *BMJ* 1 (1879) Nr. 963, S. 891-892.
- [9] *Hogg, J.*: Arsenical poisoning. *BMJ* 1 (1885) Nr. 1257, S. 253-254.
- [10] *Brunton, T. L.*: Arsenical poisoning by wall-papers: I. Report on evidence regarding the injurious effects on health arising from arsenical wall-papers and other articles containing arsenic. *BMJ* 1 (1883) Nr. 1173, S. 1218.
- [11] *Cullen, W. R.*: The toxicity of trimethylarsine: an urban myth. *J. Environ. Monit.* 7 (2005) Nr. 1, S. 11-15.
- [12] *Challenger, F.; Higginbottom, C.; Ellis, L.*: The formation of organo-metalloidal compounds by microorganisms. Part I. Trimethylarsine and dimethylethylarsine. *J. Chem. Soc.* (1933) Nr. 32, S. 95-101.
- [13] *Huss, H.*: Zur Kenntnis der biologischen Zersetzung von Arsenverbindungen. *Z. Hyg.* 76 (1914) Nr. 1, S. 361-406.
- [14] *Abel, R.; Buttenberg, U.*: Über die Einwirkung von Schimmelpilzen auf Arsen und seine Verbindungen. Der Nachweis von Arsen auf biologischem Wege. *Z. Hyg.* 32 (1899), S. 449-490.
- [15] *Schulz, A.*: Über den Arsengehalt moderner Tapeten und seine Beurteilung vom hygienischen Standpunkt. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 55 (1916) Nr. 4, S. 222-223.
- [16] *Buchner, L. A.*: Zwei Abhandlungen der Herren Doktor F. Müller und Chr. Fabian in Augsburg, die schädliche Wirkung arsenhaltiger Tapeten und Anstriche in Wohnungen betreffend. *N. Repert. f. Pharm.* IX (1860) Nr. 28, S. 433-443.
- [17] *Marrder, C.*: Schweinfurter Grün. Teil 2: Eigenschaften, naturwissenschaftliche Untersuchungen. *Restauro* (2004) Nr. 8, S. 543-547.
- [18] *Whorton, J. C.*: The arsenic century: how Victorian Britain was poisoned at home, work, and play. Oxford: OUP 2010.
- [19] *Reichardt, E.*: Arsenhaltige rothe Tapeten-Farbe. *Arch. Pharm.* 206 (1875) Nr. 6, S. 533.
- [20] *Neufeld, C.*: Über arsenhaltige Buntpapiere. *Z. Unters. Nah. Gen. Gebr.* 25 (1913) Nr. 4, S. 211-215.
- [21] *Oppenheim, M.; Bachem, C.*: Arsen-Vergiftungen durch Wandanstrich. *Arch. Toxicol.* 1 (1930) Nr. 1, S. A111-A112.
- [22] *Kappeller, G.*: Arsenhaltige Schreibmaterialien. *Z. Unters. Lebensm.* 60 (1930) Nr. 1-2, S. 213-216.
- [23] *Hamberg, N.*: Chemische Untersuchung der Luft in Wohnzimmern mit arsenikhaltigen Tapeten. *Arch. Pharm.* 206 (1875) Nr. 3, S. 233-254.
- [24] *Garrote, M.; Robador, M.; Perez-Rodriguez, J.*: Analytical investigation of Mudéjar polychrome on the carpentry in the Casa de Pilatos palace in Seville using non-destructive XRF and complementary techniques. *Spectrochim. Acta A* 173 (2017), S. 279-291.
- [25] *Hawksley, L.*: Bitten by witch fever. Wallpaper and arsenic in the Victorian home. London: Thames & Hudson 2016.
- [26] *Keune, K.; Boon, J. J.; Boitelle, R.; Shimadzu, Y.*: Degradation of emerald green in oil paint and its contribution to the rapid change in colour of the Descente des vaches (1834-1835) painted by Théodore Rousseau. *Stud. Conserv.* 58 (2013) Nr. 3, S. 199-210.
- [27] *Janssens, K.; Van der Snickt, G.; Vanmeert, F.; Legrand, S.; Nuyts, G.; Alfeld, M.; Monico, L.; Anaf, W.; De Nolf, W.; Vermeulen, M.; Verbeeck, J.; De Wael, K.*: Non-invasive and non-destructive examination of artistic pigments, paints, and paintings by means of X-ray methods. *Top. Curr. Chem.* (Cham) 374 (2016) Nr. 81, S. 1-52.
- [28] *Keune, K.; Mass, J.; Mehta, A.; Church, J.; Meirer, F.*: Analytical imaging studies of the migration of degraded orpiment, realgar, and emerald green pigments in historic paintings and related conservation issues. *Herit. Sci.* 4 (2016) Nr. 10, S. 1-14.
- [29] *Wülfert, S.*: Der Blick ins Bild: Lichtmikroskopische Methoden zur Untersuchung von Bildaufbau, Fasern und Pigmenten. Bücherei des Restaurators (Bd. 4). Ravensburg: Ravensburger Buchverlag 1999.
- [30] *Schramm, H.-P.; Hering, B.*: Historische Malmaterialien und ihre Identifizierung. Berlin: Deutscher Verlag der Wissenschaften 1989.
- [31] Verordnung zum Schutz vor der schädlichen Wirkung ionisierender Strahlung (Strahlenschutzverordnung – StrlSchV) vom 29. November 2018. *BGBI. I* (2018) Nr. 41, S. 2034-2196.
- [32] *Hahn, J. U.*: Arsen und seine Verbindungen (Kennzahl 6195). In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. 1. Lfg. IV/2014. Berlin: Erich Schmidt 1989 – Losebl.-Ausg. www.ifa-arbeitsmaappdigital.de/6195
- [33] Messsystem Gefährdungsermittlung der Unfallversicherungsträger (MGU) – PT-Info: Information zum Probenahmeset für Wischproben Metalle, Stand 01.08.2018.
- [34] *Göen, T.*: Biomonitoring von Metall-Spezies. *Zbl. Arbeitsmed. Arbeitsschutz Ergon.* 68 (2018) Nr. 5, S. 257-260.
- [35] *Mithander, A.; Goen, T.; Felding, G.; Jacobsen, P.*: Assessment of museum staff exposure to arsenic while handling contaminated exhibits by urinalysis of arsenic species. *J. Occup. Med. Toxicol.* 12 (2017), S. 26.
- [36] *Morton, J.; Mason, H.*: Speciation of arsenic compounds in urine from occupationally unexposed and exposed persons in the U.K. using a routine LC-ICP-MS method. *J. Anal. Toxicol.* 30 (2006) Nr. 5, S. 293-301.
- [37] *Hata, A.; Kurosawa, H.; Endo, Y.; Yamanaka, K.; Fujitani, N.; Endo, G.*: A biological indicator of inorganic arsenic exposure using the sum of urinary inorganic arsenic and monomethylarsonic acid concentrations. *J. Occup. Health* 58 (2016) Nr. 2, S. 196-200.

- [38] *Drexler, H.; Schaller, K.-H.*: Haaranalysen in der klinischen Umweltmedizin: Eine kritische Betrachtung. Dtsch. Ärztebl. 99 (2002) Nr. 45, S. A3026-A3029.
- [39] *Drexler, H.; Schaller, K.; Göen, T.*: Analysen in Haar- und Nagelproben. In: *Triebig, G.; Drexler, H.; Letzel, S.; Nowak, D.*: Biomonitoring in Arbeitsmedizin und Umweltmedizin. Landsberg: Ecomed Medizin 2012.
- [40] Bekanntmachung des Umweltbundesamtes. Haaranalyse in der Umweltmedizin. Bundesgesundheitsbl. Gesundheitsforsch. Gesundheitsschutz 48 (2005) Nr. 2, S. 246-250.
- [41] *Scheindlin, S.*: The duplicitous nature of inorganic arsenic. Mol. Interv. 5 (2005) Nr. 2, S. 60-64.
- [42] *Fabian, C.*: Chemische Beiträge zur Geschichte der chronischen Arsenvergiftungen, veranlasst durch Bewohnen von Localen mit (grüner) arsenhaltiger Wandbekleidung. Arch. Pharm. 153 (1860) Nr. 3, S. 257-270.
- [43] *Jackson, W.*: To die or not to dye. Poisoning from arsenical pigments in the 19th century. Pharm. Hist. 26 (1996) Nr. 3, S. 27-31.
- [44] *Chasteen, T. G.; Wiggli, M.; Bentley, R.*: Historical Review. Of garlic, mice and Gmelin: the odor of trimethylarsine. Appl. Organomet. Chem. 16 (2002) Nr. 6, S. 281-286.
- [45] *Becker, L. S.; Wiegand, Y.*: Papiertapetenfund in Kirchberg an der Jagst. Auf der Suche nach dem „Grünen Salon“ in der ehemaligen hohenloheschen Residenz. Denkmalpf. Bad.-Würt. – Nachrichtenbl. Landesdenkmalpf. 44 (2015) Nr. 4, S. 203-208.
- [46] Arsen und anorganische Arsenverbindungen (mit Ausnahme von Arsenwasserstoff), Nachtrag. In: The MAK-Collection for Occupational Health and Safety. Hrsg.: Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG). S. 1-5. Weinheim: Wiley-VCH 2015.
- [47] *Greim, H.*: Das Toxikologiebuch: Grundlagen, Verfahren, Bewertung. Weinheim: Wiley-VCH 2017.
- [48] Arsen und anorganische Arsenverbindungen (mit Ausnahme von Arsenwasserstoff). In: The MAK-Collection for Occupational Health and Safety. Hrsg.: Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG). S. 1-50. Weinheim: Wiley-VCH 2012.
- [49] GESTIS-Stoffdatenbank (Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung): Kupfer(II)-arsenitacetat. www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank
- [50] Information on Hazardous Chemicals and Occupational Diseases (HAZMAP): Copper acetoarsenite. <https://hazmap.nlm.nih.gov/category-details?id=6539&table=copytblagents>
- [51] *Yamauchi, H.; Kaise, T.; Takahashi, K.; Yamamura, Y.*: Toxicity and metabolism of trimethylarsine in mice and hamsters. Fundam. Appl. Toxicol. 14 (1990) Nr. 2, S. 399-407.
- [52] Methylarsenverbindungen. In: The MAK-Collection for Occupational Health and Safety. Hrsg.: Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG). S. 1-81. Weinheim: Wiley-VCH 2014.
- [53] Arsenwasserstoff. In: The MAK-Collection for Occupational Health and Safety. Hrsg.: Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG). S. 1-9. Weinheim: Wiley-VCH 1999.
- [54] Technische Regel für Gefahrstoffe: Arbeitsplatzgrenzwerte (TRGS 900). BArbBl. (2006) Nr. 1, S. 41-55; zul. geänd. erg.: GMBL. (2018) Nr. 28, S. 542-545.
- [55] Ergebnisprotokolle der Ad-hoc-AG „Innenraumrichtwerte“. Hrsg.: Umweltbundesamt, Dessau-Rosslau. <https://www.umweltbundesamt.de/themen/gesundheit/kommissionen-arbeitsgruppen/ausschuss-fuer-innenraumrichtwerte-vormals-ad-hoc#textpart-5>
- [56] *von Hahn, N.; Van Gelder, R.; Breuer, D.; Hahn, J.; Gabriel, S.; Kleine, H.*: Ableitung von Innenraumarbeitsplatz-Referenzwerten. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 71 (2011), S. 314-322.
- [57] Gefahrstoffverordnung – GefStoffV. BGBl. I (2010) Nr. 59, S. 1643-1692, zul. geänd. BGBl. I (2017), S. 626.
- [58] Trinkwasserverordnung in der Fassung der Bekanntmachung vom 10. März 2016. BGBl. I (2016) Nr. 12, S. 459, zul. geänd. BGBl. I (2018) Nr. 2, S. 99-114.
- [59] Technische Regel für Gefahrstoffe: Risikobezogenes Maßnahmenkonzept für Tätigkeiten mit krebserzeugenden Gefahrstoffen (TRGS 910). GMBL. (2014) Nr. 12, S. 258-270; zul. geänd. u. erg. GMBL. (2018) Nr. 28, S. 545
- [60] *Schneider, S.* (Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung, Direktionsbüro – Statistik): Persönliche Mitteilung, 24.05.2018.
- [61] *Hagemeyer, O.; Weiß, T.; Marek, E.; Merget, R.; Brüning, T.*: Harnblasenkrebs durch Arsen bei einer Museumsrestauratorin. IPA-Journal 3 (2015), S. 6-9.
- [62] *Williams, P. L.; Spain, W. H.; Rubenstein, M.*: Suspected arsine poisoning during the restoration of a large cyclorama painting. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 42 (1981) Nr. 12, S. 911-913.
- [63] Arbeitsschutzgesetz – ArbSchG. BGBl. I (1996) Nr. 43, S. 1246-1253, zul. geänd. BGBl. I (2015) S. 1474.
- [64] Technische Regel für Gefahrstoffe: Gefährdungsbeurteilung für Tätigkeiten mit Gefahrstoffen (TRGS 400). GMBL. (2017) Nr. 36, S. 638-651.
- [65] Technische Regel für Gefahrstoffe: Gefährdung durch Hautkontakt – Ermittlung, Beurteilung, Maßnahmen (TRGS 401). GMBL. (2008) Nr. 40/41, S. 818-845; zul. ber. GMBL. (2011) Nr. 9, S. 175.
- [66] Technische Regel für Gefahrstoffe: Ermitteln und Beurteilen der Gefährdungen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen: Inhalative Exposition (TRGS 402). GMBL. (2010) Nr. 12, S. 231-253; zul. geänd. GMBL. (2016) Nr. 43, S. 843-846.
- [67] Technische Regel für Gefahrstoffe: Schutzmaßnahmen (TRGS 500). GMBL. (2008) Nr. 11/12, S. 24-58; zul. geänd. GMBL. (2008) Nr. 11/12, S. 528.
- [68] Technische Regel für Gefahrstoffe: Tätigkeiten mit krebserzeugenden Metallen und ihren Verbindungen (TRGS 561). GMBL. (2017) Nr. 43, S. 786-812.
- [69] DGVU Regeln: Arbeitsplatzlüftung – Lufttechnische Maßnahmen (DGVU Regel 109-002). Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung, Berlin 2004.
- [70] *Gast, M.; Rödel-Strobel, S.*: Die Restaurierung der Panoramatapete „Die Reisen des Telemach“. Hrsg.: Internationale Arbeitsgemeinschaft der Archiv-, Bibliotheks- und Graphikrestauratoren (IADA), Göttingen 1999. https://www.iada-home.org/ta99_029.pdf
- [71] *Mayr, S. M.*: Die klassizistischen Tapeten in den Birkenfeldzimmern der Stadtresidenz Landshut. In: Papiertapeten: Bestände, Erhaltung und Restaurierung. S. 171-178. Hrsg.: Staatliche Schlösser, Burgen und Gärten Sachsen. Dresden: Sandstein 2005.
- [72] Gültige Mitteilungen der LAGA (Bund/Länderarbeitsgemeinschaft Abfall): Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen – Technische Regeln Nr. 20. Aug. Feb. 2018
- [73] *Peters, S.*: Einschätzung der Gefährdung und Umgang mit biozidbelasteten Kulturgütern im musealen Umfeld. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 78 (2018) Nr. 11/12, S. 438.
- [74] Achtung! Gefahrgut im Museum – vom Umgang mit schadstoffbelastetem Kulturgut. Hrsg.: Deutscher Museumsbund, Berlin 2018. <https://www.museumsbund.de/wp-content/uploads/2018/04/tagung-schadstoffe-beitraggesamt-16042018.pdf>