

Schimmelpilze auf Papier

Fungizide Wirkung von Isopropanol und Ethanol

Viele Papierrestauratoren greifen in ihrer restauratorischen Praxis bei Schimmelpilzproblemen an Objekten schnell zu Ethanol oder Isopropanol als Mittel der ersten Wahl, ohne deren tatsächliche Wirkung zu kennen oder zu überprüfen. Die Erfahrung zeigt dabei, daß ein Überangebot an Informationen aus der Literatur bzw. durch Kollegengespräche ungefiltert häufig zu Unsicherheiten bezüglich deren fungizider Wirkung und somit korrekten Anwendung führen. Basierend auf ihrer Diplomarbeit an der Hochschule für Angewandte Wissenschaft und Kunst (HAWK) Hildesheim/Holzminde/Göttingen im Fachbereich Konservierung/Restaurierung und der praktischen Erfahrung der Autorin an kontaminierten Objekten, wurden besonders einfache oder häufig empfohlene Methoden gegen Schimmelpilze hinsichtlich ihrer fungiziden Wirkung verglichen und Empfehlungen für deren Einsatz in der Papierrestaurierung formuliert. Ein Teilbereich dieser Diplomarbeit steht im Fokus dieses Artikels: der mögliche Einsatz von 70%igem Ethanol bzw. Isopropanol und seine tatsächliche fungizide Wirkung auf ausgewählte, auf Papier vorkommende Schimmelpilzarten. Die untersuchten Applikationsformen (Besprühen, Baden und Begasen) zeigten dabei sehr unterschiedliche Ergebnisse. Lediglich das Bad in 70%igem Ethanol führte nach einer definierten Zeit zu einer tatsächlichen Abtötung aller getesteten Pilzarten. Die Begasung hatte nur eine Wachstumsbremmung zur Folge. Das Besprühen sollte hinsichtlich einer möglichen wachstumsfördernden Wirkung ganz unterlassen werden.

In der Restaurierung werden 70%ige Alkohole – besonders Ethanol und Isopropanol – häufig zur Behandlung von Schimmelbefall mittels verschiedener Applikationstechniken, wie Besprühen oder Wässern, eingesetzt. Richtig angewendet, können sie durchaus fungizid wirken. Bei falscher Anwendung zeigen sie jedoch wachstumsfördernde Eigenschaften (Nittérus 2000b: 101–115; Meier 2004: 207–214). Die Frage nach der tatsächlichen Wirksamkeit von Ethanol bzw. Isopropanol auf Papier und der effektivsten Behandlungsmethode sollte detailliert untersucht werden.

Grundvoraussetzung zur erfolgreichen Bekämpfung von Schimmelpilzen ist die Kenntnis über deren Wachstumsprozesse und Abbaumechanismen. Das Wachstum und infolgedessen die weitere Zellvermehrung, verbunden mit neuen Stoffwechselprozessen von Schimmelpilzen, kann durch verschiedene Faktoren gehemmt werden: durch Nährstoffmangel, Hemmsubstanzen, konkurrierende Arten und durch ungeeignete physikalische Bedingungen (Reiß 1986: 15 ff., Brill 1995: 232 ff.; Hödl 1995: 181–194).

Grundsätzlich sollte bei der Behandlung von Buch-, Papier- und Kunstobjekten allgemein auf den Einsatz von Chemikalien weitestgehend verzichtet werden. Sie treten häufig in unvorhersehbare Interaktion mit dem Material, die nicht selten erst nach einigen Jahren die nachfolgende Restauratoren- und Restauratorinnen-Generation vor neue Herausforderungen stellt. Vor dem Einsatz von Fungiziden

Moulds on Paper: Fungicidal Effect of Isopropanol and Ethanol

Many paper conservators chose ethanol or isopropanol as a matter of fact for mould problems without knowing or examining their actual effect. However, experience shows that too much unfiltered information, derived from literature and/or discussions with colleagues, can often lead to an uncertainty concerning their fungicidal effect. Based on her thesis at the University of Applied Science and Art (HAWK) Hildesheim/Holzminde/Göttingen, department preservation/conservation, and on her hands-on experience with contaminated objects, the author investigated the fungicidal effect of some simple or often recommended methods for controlling mould, and developed recommendations for their application in the field of paper conservation. The following article focuses particularly on one specific topic of the author's thesis: the potential use of 70% ethanol or isopropanol against mould on paper and their actual fungicidal effect on some typical fungi on paper. The examined application techniques (spraying, immersion and gas) showed very different results. Only immersion in 70% concentrated ethanol resulted in a complete extinction of fungi for all tested specimens. Applying ethanol in gas form merely results in inhibition of growth. Spraying should be avoided as it was shown to potentially support growth.

(pilztötend) oder umfangreichen Bestrahlungsanwendungen sollte deshalb immer abgewogen und überprüft werden, ob nicht der Einsatz einfacher Maßnahmen ausreichend ist. Da gerade Staub ein bekannter Überträger von Keimen ist und nicht immer ein tatsächlicher Befall des Objektes vorliegt, kann in vielen Fällen eine fachgerechte Reinigung bereits eine ausreichende Keimreduktion erzielen.

Als Entscheidungshilfe bzw. zur Erfolgskontrolle sind geeignete flächenbezogene Beprobungen, wie die Samstempelbeprobung [1] denkbar. Sollte nach der Trockenreinigung die Keimreduktion minimal sein und der Einsatz fungizider Mittel notwendig werden, sind umfangreiche Kenntnisse über deren Wirkungsweise, Auswirkungen auf das Material und auch die gesundheitsschädliche Wirkung unabdingbar. Denn viele Fungizide können bei falscher Anwendung neben gesundheitlichen Risiken durchaus zu einer Aktivierung des Befalls führen – so auch 70%iges Ethanol/Isopropanol.

Theoretischer Hintergrund

Neben Dosis und Einwirkzeit spielt Wasser als Lösungs- und Transportmittel bei jeder Desinfektion eine große Rolle. Aus diesem Grund ist eine Desinfektion mit reinem Alkohol unmöglich, da dieser ohne Wasser nicht in das Zellinnere eindringen kann. Die Desinfektion ist eine Behandlungsmethode, bei der ein Objekt in einen Zustand versetzt werden soll, in dem von ihm

keine Gefahr der Kontamination anderer Objekte ausgeht (Porck und Teygeler 2000; TRBA 240 2003: 2; Wallhäuser 1995: 250 f.). Je nach verwendeter Applikation tötet eine Desinfektion den korrespondierenden Organismus ab oder inaktiviert ihn. Eine Desinfektion ist nicht grundsätzlich mit einer Konservierung gleichzusetzen. Dennoch kann sie durchaus, beim Einsatz konservierender, also materialresistenter Desinfektionsmittel, theoretisch einen temporären, präventiven Schutz ermöglichen (z.B. durch Parabene, Chlormetakresol, Azole etc.). Auch diese Fungizide wurden im Rahmen der genannten Forschungsarbeit untersucht (Meier 2004: 215–235), sie werden an dieser Stelle jedoch nicht weiter beleuchtet.

Um eine optimale Desinfektion zu erreichen, ist neben der Einwirkzeit die Dosis von großer Bedeutung. Ein Großteil aller Desinfektionsmittel wirkt nur in hoher Konzentration mikrobizid (mikroorganismetötend). Ist die Konzentration zu niedrig, wirkt es lediglich mikrobistatisch, also mikrobiellen Befall hemmend (Wallhäuser 1995: 388 ff.). Der Unterschied zwischen einem Fungizid (pilztötend) und einer Fungistase (pilzhemmend) ist also rein quantitativ.

Theoretisch ist 70%iges Ethanol/Isopropanol [2] ein Fungizid, das an der Zellwand membranaktiv wirkt. Der 30%ige Wasseranteil transportiert dabei den Alkohol in das Cytoplasma [3]. Die Eiweiße in der Membran der Mikroben werden denaturiert und die Zelle an lebensnotwendigen Stoffwechselprozessen gehindert (Wallhäuser 1995: 468–473). Bei höherprozentigem Alkohol (> 70 %) und somit niedrigerer Wasserkonzentration findet dieser Transport immer geringfügiger statt. Aus diesem Grund wird dieser Alkohol häufig zur Haltbarmachung von medizinischen Präparaten verwendet, da aufgrund des mangelnden Wassers keine oder nur geringe biologische Stoffwechselprozesse stattfinden. Bei der Anwendung mit höherprozentigem Alkohol kommt es nicht zu einer tatsächlichen Schutzschichtbildung oder Verkapselung der Sporen, wie in früherer Literatur beschrieben (Trobas 1982). Mittels höherprozentigem Alkohol wird das Wachstum lediglich gehemmt. Die Sporen der Pilze werden bei dieser Applikation nicht zerstört (Wallhäuser 1995: 468–473). Darüber hinaus wirkt Alkohol in hoher und natürlich auch in absoluter Konzentration dehydrierend. Die gleiche Wirkung auf die Materialfasern findet ebenso beim Einsatz an Kunstobjekten statt und begrenzt somit eine ausgeprägte Anwendung von Alkoholen.

Experimenteller Teil

In zwei Untersuchungsreihen wurden nasse und trockene Applikationsformen von 70%igem Ethanol bzw. Isopropanol untersucht. Die Wirkung auf das Wachstum von zehn bzw. zwölf verschiedenen Schimmelpilzarten wurde den Auswirkungen auf das Papier gegenübergestellt, um den Einsatz in der restauratorischen Praxis zu beurteilen. Da in der Papier- und Buchrestaurierung nicht alle Objekte einer wässrigen Behandlung unterzogen werden können, wurden auch trockene und indirekte Methoden, z.B. Begasung, untersucht. Auswahlkriterium für die Anwendungsformen war die einfache, praktikable Durchführbarkeit auch in einer Werkstatt ohne technisch hochwertige Ausstattung, großem Labor oder der Notwendigkeit zu einer Pilz-

tenanalyse bei höchstmöglicher fungizider Wirkung auf alle untersuchten Pilzarten.

Grundsätzlich wurden alle Applikationen an je zehn Parallelen pro Pilzspezies und zehn Parallelen pro Behandlungsart überprüft. Die beimpften Papierproben wurden behandelt und anschließend auf Malzextraktagar (MEA [4]: Merck KGaA; Heipha GmbH) aufgeimpft. Malzextraktagar ist ein Nährmedium mit ausgezeichneten Wachstumsbedingungen für viele Pilzarten und verfügt über einen hohen Wassergehalt. Dadurch ist es besonders geeignet, eine Wachstumshemmung bspw. durch Feuchtigkeitsmangel auszuschließen und Fehlinterpretationen zu vermeiden. Nach einer Inkubationszeit von max. sieben Tagen unter Raumklima (ca. 50 % rF und 24 °C) wurden die behandelten Proben mit der unbehandelten beimpften Referenz, ebenfalls auf MEA aufgelegt, Pilzart für Pilzart und Parallele für Parallele in ihren Wachstumsraten visuell verglichen.

Je ausgeprägter es dabei zu einem Wachstum kam, desto geringer war die fungizide Wirkung der Applikation. Grundsätzlich wurde darauf geachtet, daß alle untersuchten Behandlungsmethoden – obwohl in vitro (Petrischale) ausgeführt –, der Vorgehensweise in der restauratorischen Praxis weitestgehend entsprachen.

Durch Doreen Weiß wurden im Rahmen einer weiteren Diplomarbeit an der HAWK Hildesheim/Holzminde/ Göttingen die Proben aus den erfolgreichsten Behandlungsmethoden künstlich gealtert und die Auswirkungen der verwendeten Fungizide auf die mechanische Festigkeit und Vergilbung unterschiedlicher Papiere vertiefend untersucht (Weiß 2005, 2006). Zuvor wurden alle Proben unter dem Rasterelektronenmikroskop (REM) visuell mit der jeweiligen unbehandelten, gealterten Referenzprobe verglichen.

Verwendete Pilzkulturen

Für die Untersuchungen wurden in der ersten Untersuchungsreihe zehn und in der zweiten zwölf typische papierzerstörende Schimmelpilze ausgewählt (Abb. 1). Einige Pilzarten aus den Voruntersuchungen wurden durch eine definiertere Art ersetzt bzw. ausgetauscht und weitere relevante Pilzarten hinzugefügt (Tab. 1).

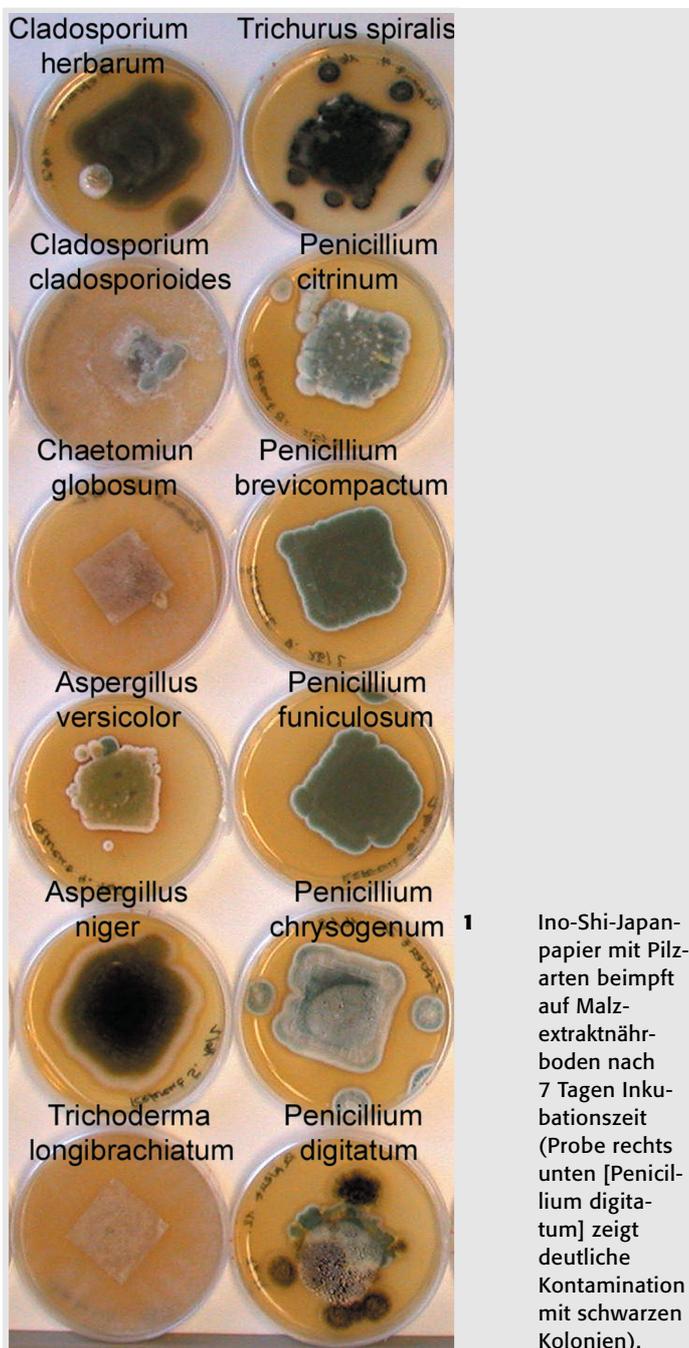
Die ausgewählten Pilzarten bilden einen repräsentativen

Tab. 1 Verwendete Pilzarten.

Erste Untersuchungsreihe	Zweite Untersuchungsreihe
1. Cladosporium herbarum	1. Cladosporium herbarum
2. Chaetomium spec.	2. Cladosporium cladosporioides
3. Aspergillus versicolor	3. Chaetomium globosum
4. Trichoderma longibrachiatum	4. Aspergillus versicolor
5. Trichurus spiralis	5. Aspergillus niger
6. Penicillium citrinum	6. Trichoderma longibrachiatum
7. Penicillium brevicompactum	7. Trichurus spiralis
8. Penicillium funiculosum	8. Penicillium citrinum
9. Penicillium chrysogenum	9. Penicillium brevicompactum
10. Penicillium digitatum	10. Penicillium funiculosum
	11. Penicillium chrysogenum
	12. Penicillium digitatum

Querschnitt durch die Vielfalt an möglichen Schimmelpilzen auf Papier. Die Auswahl der Arten erfolgte aufgrund von Literaturangaben sowie eigenen Beprobungen an Objekten und entsprechenden, regional am häufigsten auftretenden Schimmelpilzarten auf Papier. Darüber hinaus wurden diese Pilzarten aufgrund ihrer Eigenschaft als geringe Toxinbildner (Giftbildner) ausgewählt, damit der Umgang im Labor bei eingehaltenen Sicherheitsmaßnahmen als ungefährlich eingestuft werden konnte.

Im Hinblick auf eine bessere Auswertbarkeit wurde mit Papierplättchen gearbeitet, die mit Reinkulturen der jeweiligen Pilzspezies beimpft waren. Auf diese Art und Weise war es möglich, Verunreinigungen der Petrischalen (Kontaminationen) durch andere Keime visuell vom aufgeimpften Pilztyp abzugrenzen und das Wachstum seriös auszuwerten (Abb. 1 rechts unten).



Beimpfen und Inkubation des Probenmaterials

> **Papierplättchen:** Für die Untersuchungen der Behandlungsmethoden wurden als Probenmaterial sterile Papierplättchen à 3 x 3 cm aus „Ino-Shi“-Japanpapier (Römerturm KG) mittig mit je 20 µl der jeweiligen Pilzartsuspension beimpft.

Zur Inkubation kamen die Petrischalen mit den beimpften Papierplättchen einer Spezies in ein geschlossenes System mit ca. 98 % rel. Luftfeuchtigkeit bei 24 °C – ideale Bedingungen, die das Wachstum der Pilze auf den Papieren fördern. Nach zwei Wochen Inkubationszeit in diesem Klima, wurden die Petrischalen für mehrere Wochen in ein trockenes Raumklima (50 % rF und ca. 23 °C) eingebracht. Diese Vorgehensweise garantierte eine höchstmögliche Kontrolle der Wirkungsweise der Behandlungsmethoden an Pilzen im Ruhestadium mit ausgeprägteren Abwehrmechanismen als „frische“ Kulturen.

> **Bücher:** Zur Untersuchung der trockenen Behandlungsmethoden wurden zusätzlich drei Bücher unterschiedlicher Papierqualität (Buch I: Cellulosefaser, ligninfrei, 1950er Jahre, DDR-Produktion; Buch II: Cellulosefaser, stark ligninhaltig, stark verbräunt und unflexibel, 1980er DDR-Produktion; Buch III: Stärkegeleimtes Papier, ligninfrei, 2000er Produktion Deutschland). auf verschiedenen Seiten mehrfach mit 20 µl einer Suspension aus allen zwölf Pilzkulturen beimpft und zusätzlich am Vorderschnitt ein Wasserschaden durch Eintauchen in Leitungswasser simuliert.

Zur Inkubation wurden alle Bücher in ein geschlossenes System mit 95 %iger rL und ca. 20 °C eingebracht. Nach vier Wochen Anzuchtphase im geschlossenen System wurden die aufgefächerten Bücher unter einem Sicherheitsabzug getrocknet und mehrere Wochen trocken aufbewahrt, um auch an ihnen die Wirksamkeit der Fungizide auf die Ruhestadien der verwendeten Pilzarten zu untersuchen.

Untersuchte Behandlungsmethoden mit 70%igem Ethanol/Isopropanol

Die untersuchten Behandlungsmethoden mit 70%igem Ethanol/Isopropanol sind in Tab. 2 dargestellt.

Inkubation der behandelten Proben

Nach jeder Behandlung wurden zehn Papierplättchen pro Behandlungsmethode und zehn Parallelen pro Pilzart bzw. zehn Proben aus dem jeweiligen Buch entnommen und auf MEA-Nährböden aufgebracht. Nach einer Inkubationszeit von sieben Tagen wurden sie mit der unbehandelten Referenzprobe verglichen. Bei den Buchproben wurde als unbehandelte Referenzprobe vor jeder Behandlung am gleichen Blatt ein Teilstück entnommen und auf MEA-Nährboden aufgelegt. Alle Behandlungen fanden unter aseptischen Bedingungen statt, um eine Kontamination durch Luftkeime und somit eine Verfälschung der Aussage weitmöglichst auszuschließen.

Künstliche Alterung

Alle behandelten Proben wurden im Rahmen der Diplomarbeit nach DIN ISO 5360-1 in drei Zyklen hitzegealtert (1 Zyklus = 72 h bei 105 °C). Darüber hinaus wurden die wirksamsten Behandlungsformen durch Doreen Weiß im Rahmen einer

Diplomarbeit (Weiß 2005) nach DIN ISO 5360-3 (24 Tage bei 80 °C und 65 % rF.) gealtert und auf ihre papierchemischen Auswirkungen untersucht.

Auswertungsmethoden

Die Wirksamkeitsrate wurde visuell je Pilzart und pro Behandlungsform durch Auswertung des Wachstumsgrades von eins (geringes Wachstum) bis drei (ausgeprägtes Wachstum) im Vergleich zur behandelten beimpften Referenz ausgewertet, tabellarisch festgehalten und anhand eines Diagramms visualisiert. Da in der restauratorischen Praxis eine umfassende Wirksamkeit auf möglichst viele Pilzarten ohne die Notwendigkeit von Pilzartenanalysen gefragt ist, wurden in der zweiten Untersuchungsreihe z.T. nur Wachstumsraten von 0 bzw. 1 angegeben und nicht weiter differenziert.

Zur ersten Einschätzung einer möglichen Anwendung an Papierobjekten wurden die gealterten behandelten Proben unter dem Rasterelektronenmikroskop ausgewertet und u.a. Messungen von pH-Wert, Weißgrad und Vergilbung durchgeführt (Meier 2004; Weiß 2005, XXX2006XXX).

Ergebnisse / Diskussion

Der bevorzugte Einsatz von 70%igem Alkohol gegen Schimmelpilze ist unbestritten und liegt sicherlich in der einfachen Handhabung begründet. Die vorliegenden Ergebnisse lassen eine differenzierte Betrachtung hinsichtlich des möglichen Einsatzes und der fungiziden Eigenschaften der untersuchten Alkohole auf Papier zu.

Nasse Behandlungsmethoden mit 70%igem Ethanol/Isopropanol

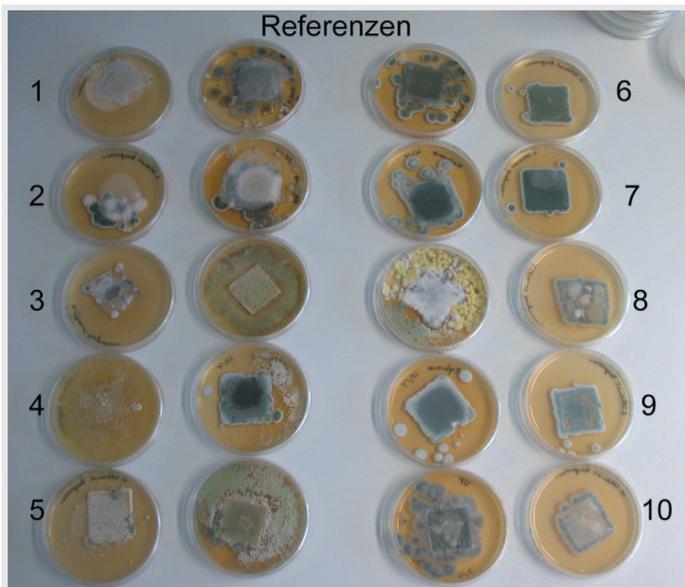
> 1a: Besprühen mit 70%igem Alkohol

Sowohl bei Ethanol als auch bei Isopropanol zeigten die besprühten Proben bereits nach drei Tagen Inkubationszeit ein ausgeprägtes Pilzwachstum. Abb. 2 (linke und rechte Spalte) und Abb. 3 bestätigen stellvertretend, daß es bei fast allen Papieren zur Ausbildung eines gleichmäßigen Pilzteppichs kam, der in dieser Ausprägung z.T. selbst in den Referenzproben nicht erkennbar war.

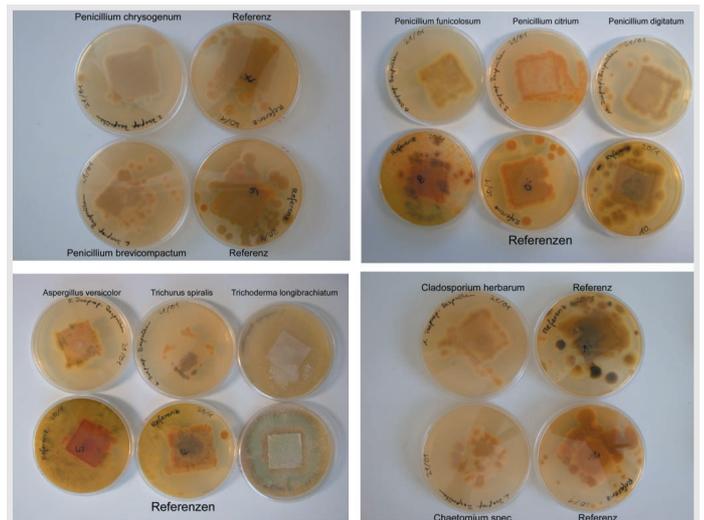
Diese Methode kann daher als absolut ungeeignet sowohl für Bücher wie auch Einzelblätter bzw. grundsätzlich für hygroskopische Materialien bewertet werden. Die Ursache für die un-

Tab. 2 Untersuchte Behandlungsmethoden mit 70%igem Ethanol/Isopropanol.

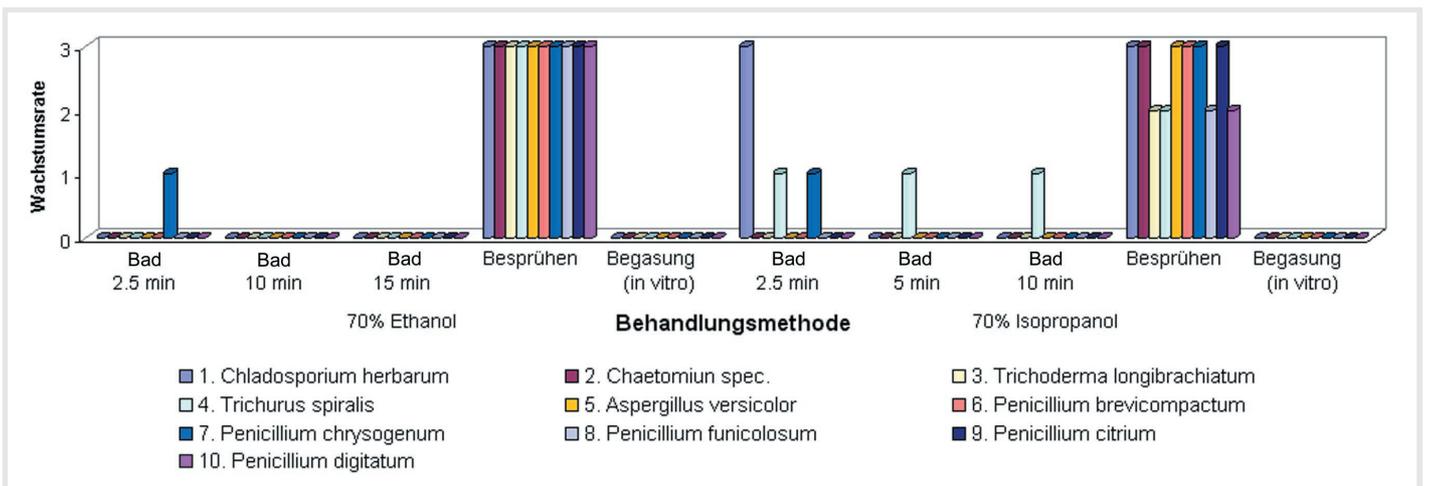
Behandlung	Probe	Anwendung	Ausführung
Nass	1a	Besprühen mit 70%igem Alkohol	Die Probeplättchen wurden mit 70%igem Ethanol bzw. 70%igem Isopropanol (Carl Roth GmbH) durchfeuchtend besprüht, kurz getrocknet und auf den Nährboden aufgelegt.
	2a	Bad in 70%igem Alkohol	Die Probeplättchen wurden jeweils in 70%igem Ethanol bzw. 70%igem Isopropanol für 2,5, 10 und 15 Minuten eingebracht.
Trocken	1b	Trockenreinigung mit Latexschwamm	10 Papierproben (ca. 1 x 1 cm) von jedem Buch wurden unter sterilen Bedingungen mit einem Latexschwamm in 10 Strichen horizontal und vertikal – recto wie verso – trocken gereinigt und auf einen Nährboden aufgelegt.
	2b	Trockenreinigung mit Mikrofasertuch	Die Trockenreinigung mit elektrostatischen Mikrofasertüchern wird in der restauratorischen Praxis (Ogden, 2004) bereits angewendet und in diesen Untersuchungen als weitere Trockenreinigungsmethode ausgewählt. Die Papierproben wurden, wie unter 1b beschrieben, mit dem Mikrofasertuch gereinigt und auf den Nährboden aufgebracht.
Kombination Feucht-Trocken	3b	Trockenreinigung mit Latexschwamm und Aufsprühen von 70%igem Ethanol	Zusätzlich zur beschriebenen Methode der Trockenreinigung mit einem Latexschwamm (1b) folgte das Aufsprühen von 70%igem Ethanol auf alle 10 Parallelen (Proben) eines Buches. Die Proben wurden kurz getrocknet und auf den Nährboden aufgebracht.
	4b	Trockenreinigung mit Mikrofasertuch und Aufsprühen von 70%igem Ethanol	Die Behandlung erfolgte analog zu der unter 3.b beschriebenen Vorgehensweise mit einem Mikrofasertuch.
	5b	Abwischen der Oberfläche mit Mikrofasertuch, getränkt in 70%igem Ethanol	Die Oberflächenreinigung des Papiers erfolgte durch Wischen mit einem in 70%igen Ethanol getränkten Mikrofasertuch. Die Reinigung, das Abwischen in 10 Strichen horizontal und vertikal, wurde recto wie verso ohne Druck ausgeführt, bevor die Proben auf den Nährboden aufgebracht wurden. Das Mikrofasertuch selbst, war dabei lediglich angefeuchtet.
Indirekt	6b	Begasen in vitro mit 70%igem Alkohol	Die Probeplättchen wurden dabei in die eine Hälfte einer geteilten Petrischale eingebracht. In die andere Hälfte wurde ein Löschkarton gegeben, gänzlich mit dem jeweiligen 70%igem Alkohol benetzt. Die Petrischalen wurden luftdicht verschlossen und die indirekt begasten Papierplättchen nach 14 Tagen auf einen Nährboden aufgelegt.
	7b	Begasen in situ mit 70%igem Ethanol	Je ein Drittel des Buchblocks der drei beimpften Bücher wurde einer Begasung durch Einlegen von alkoholgetränkten Blättern unterzogen. Diese Blätter wurden mit 70%igem Ethanol besprüht und noch feucht alle 10 Seiten in den Buchblock eingelegt. Anschließend wurden die Objekte in luftdichte Plastiktüten verpackt, verklebt und datiert. Die Begasungszeit lag bei 14 Tagen.



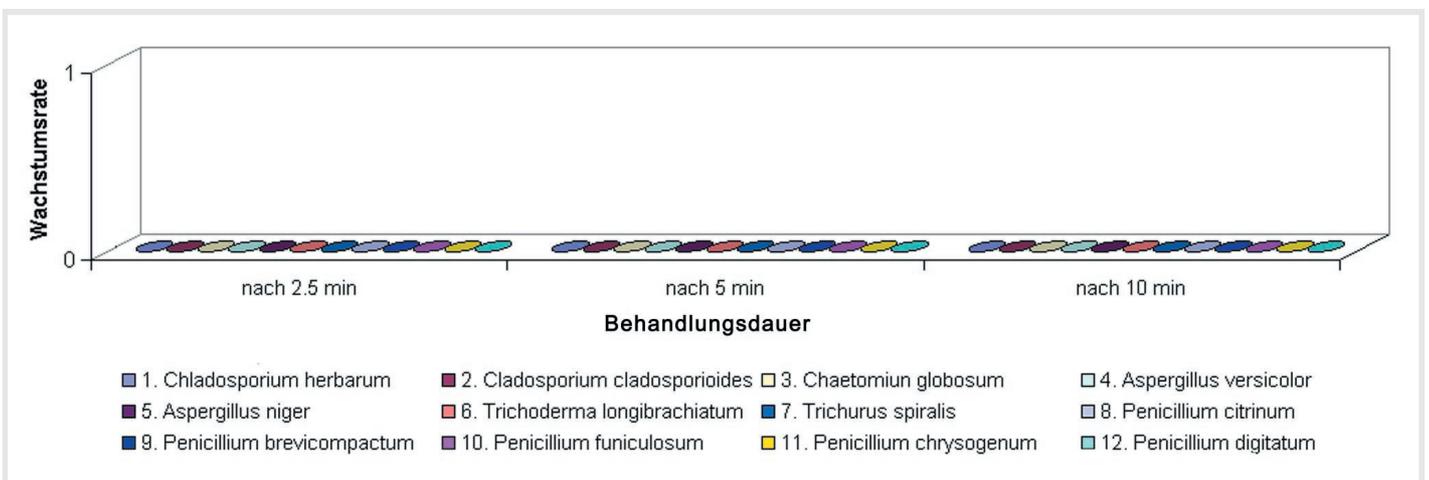
2 Mit Ethanol besprühte Papierblättchen nach 3 Tagen Inkubationszeit. Die Wachstumsrate der behandelten Proben (außen) ist ähnlich den unbehandelten Papierplättchen (innen). Die Numerierung entspricht der jeweiligen Pilzart (siehe Tab. 1: Erste Untersuchungsreihe).



3 Mit Isopropanol besprühte Papierblättchen nach 3 Tagen Inkubationszeit. Die Wachstumsrate grenzt sich nicht von den unbehandelten Referenzen ab (vergrößerte Darstellung siehe Umschlagrückseite).



4 Wachstumsraten der Ersten Untersuchungsreihe nach einer Behandlung mit Alkoholen durch Bad, Besprühen und Begasen in vitro (7 Tage Inkubationszeit; Wachstumsrate: 0 = kein Wachstum, 1 = geringes Wachstum, 3 = ausgeprägtes Wachstum).



5 Wachstumsraten der Zweiten Untersuchungsreihe nach Bad in 70%igem Ethanol (7 Tage Inkubationszeit; Wachstumsrate: 0 = kein Wachstum, 1 = Wachstum).

genügenden fungizide Wirkung liegt einerseits in der unzureichenden Kontaktzeit des Alkohols aufgrund der schnellen Verdunstungsrate und einer verbleibenden Restfeuchte, die verbunden mit der Nährsubstanz zu einem schnellem Wachstum führten.

> *2a: Bad in 70%igem Alkohol*

Im Gegensatz zum Besprühen mit 70%igem Alkohol zeigte das Bad in den gleichen Alkoholen eine hohe fungizide Wirkung. Bei Ethanol war diese fungizide Eigenschaft dabei stärker ausgeprägt als bei Isopropanol. Ethanol zeigte in der ersten Untersuchungsreihe bereits nach einer Behandlungsdauer von nur 2,5 Minuten fungizide Wirkung auf alle Pilzarten, bis auf *Penicillium chrysogenum*. Nach zehn Minuten waren alle verwendeten Pilzarten abgetötet.

Isopropanol hingegen zeigte im Gegensatz dazu eingeschränktere fungizide Eigenschaften. Auch nach einer Behandlungsdauer von 15 Minuten wurde der Pilz *Trichurus spiralis* nicht abgetötet und blieb keimfähig (Abb. 4).

Aufgrund der positiven Ergebnisse der ersten Untersuchungsreihe für das Bad in 70%igem Ethanol wurde in vertiefenden Untersuchungen diese Applikationsform nochmals an zehn Parallelen, in verschiedenen Anwendungszeiten an zwölf Pilzarten und unter weiteren Einwirkzeiten gegenkontrolliert.

Bereits nach einer kurzen Behandlungszeit von nur 2,5 Minuten waren alle zwölf Pilzarten an allen 120 Parallelen abgetötet (Abb. 5). Die fehlende fungizide Wirkung auf *Penicillium chrysogenum* konnte nicht bestätigt werden. Längere Behandlungszeiten im Bad unterstrichen diese gute fungizide Wirkungsweise. Die nicht vorhandene Balkenhöhe im Dia-

gramm (Abb. 5) ist einem nicht mehr vorhandenen Wachstum gleichzusetzen – also einer absolut fungiziden (pilztötenden) Wirkung. An dieser Stelle wird deutlich, daß Aussagen bezüglich einer grundsätzlichen Resistenz von Schimmelpilzen gegenüber Ethanol nicht bestätigt wurden und im Einzelfall stets gegenkontrolliert werden sollten.

Die Referenzproben dieser Methode wurden künstlich gealtert und in weiteren Untersuchungen den Auswirkungen auf das Papier gegenübergestellt und ausgewertet (Weiß 2005). Eine Behandlung mit Ethanol führte in jedem Fall zu einer Dehydrierung des Materials. So kann man in Abb. 6 (rechts) deutlich die durch Ethanolbehandlung nach Alterung geschrumpfte Faser erkennen. Die Veränderung wird besonders im Vergleich mit der Referenz (Abb. 6 links) des unbehandelten, künstlich gealterten Ino-Shi-Japanpapiers deutlich. Die Referenz aus Ino-Shi-Japanpapier zeigte im ungealterten Zustand sehr homogene Fasern, die locker miteinander verwoben waren. Die Fasern selbst wirken ebenmäßig, wenig aufgeraut und zeigen die dehydrierende Wirkung der gewählten künstlichen Hitzealterung (DIN ISO 5630-1 1991). Diese ist deutlich geringer als bei der mit Ethanol behandelten, künstlich gealterten Probe. Die Fasern sind hier aufgerauter, haben an Volumen verloren und zeigen eine ausgeprägtere Faltenbildung (Meier 2004: 267).

Es kann somit festgestellt werden, daß die Behandlung mit Ethanol zu einer starken Entwässerung der Fasern führt, die im Zuge einer weiteren Alterung die Versprödung des Papiers zur Folge haben kann und bei jedem Einsatz von Ethanol beachtet werden sollte.

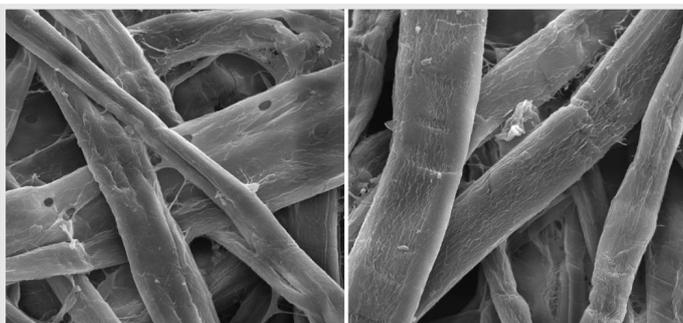
Trockene Behandlungsmethoden

- > *1b: Trockenreinigung mit Latexschwamm*
- > *2b: Trockenreinigung mit Mikrofasertuch*

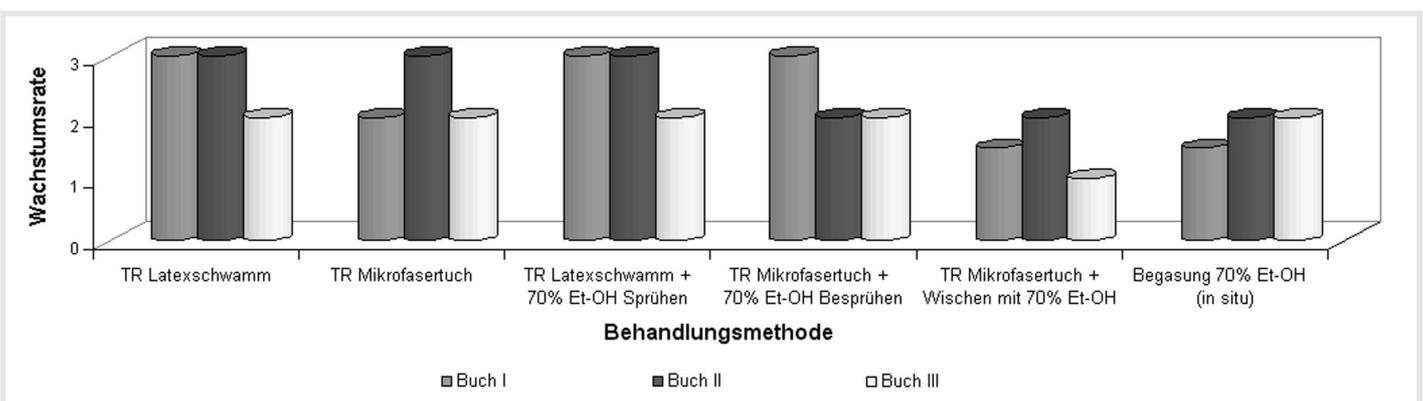
Die Trockenreinigung mit dem Mikrofasertuch zeigte auf die Reduktion der Keimanzahl mehr Auswirkungen als die Reinigung mit dem Latexschwamm. Die Balkenhöhe im Diagramm (Abb. 7) verdeutlicht diese keimmindernden Eigenschaften durch Keimreduktion.

Feucht-trockene Behandlungskombinationen mit 70%igem Ethanol/Isopropanol

- > *3b: Trockenreinigung mit Latexschwamm und Aufsprühen von 70%igem Ethanol*



6 Gealterte Referenzprobe Ino-Shi (links) und gealterte alkoholgewässerte Probe (rechts) mit deutlichen Schrumpfungerscheinungen.



7 Wachstumsraten nach „trockenen“ Behandlungsmethoden an den Buchobjekten (7 Tage Inkubationszeit; Wachstumsrate: 0 = kein Wachstum, 1 = geringes Wachstum, 3 = ausgeprägtes Wachstum).

> *4b: Trockenreinigung mit Mikrofasertuch und Aufsprühen von 70%igem Ethanol*

Auch bei der Trockenreinigung in Verbindung mit Besprühen mittels 70%igem Ethanol wurden bei der Anwendung mit dem Mikrofasertuch bessere Ergebnisse erzielt als mit dem Latexschwamm (Abb. 7). Das Besprühen mit Alkohol zeigte im Vergleich mit der alleinigen Trockenreinigung keine zusätzlichen wachstumshemmenden Eigenschaften.

Bei den Methoden der Oberflächenreinigung wurde sehr deutlich, daß an Buch III in allen Fällen eine erhöhte Keimreduktion bzw. Wachstumshemmung zu verzeichnen war. Bei dieser Probe handelt es sich um ein glattes, gestrichenes Papier. Es liegt nahe, daß der Behandlungserfolg in der besser zu reinigenden Oberflächenbeschaffenheit begründet ist. Die Papiere der anderen Proben aus Buch I und II waren durchweg rauher und poröser, die Keimreduktion entsprechend geringer.

Die Reinigung mit dem Mikrofasertuch zeigte bessere Ergebnisse als mit dem Latexschwamm. Ein zusätzliches Besprühen mit Alkohol zeigte keine erhöhte Wachstumshemmung und sollte unterlassen werden, um Feuchtigkeitsrückstände im Papier zu vermeiden, die ihrerseits wachstumsfördernd wirken können (siehe 1a).

> *5b: Abwischen der Oberfläche mit Mikrofasertuch (getränkt in 70%igem Ethanol)*

Die Reinigung mit einem getränkten Mikrofasertuch zeigte, im Vergleich zum Besprühen nach der Trockenreinigung (4b), bei der Verwendung von 70%igem Ethanol eine stärkere Hemmwirkung bzw. Keimreduktion (Abb. 7).

Indirekte Behandlungsmethoden mit 70%igem Ethanol/Isopropanol

> *6b: Begasen in vitro mit 70%igem Alkohol*

Die Begasung in vitro (Petrischale) zeigte absolute wachstumshemmende Wirkung (Abb. 4). An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, daß Ergebnisse in vitro nicht in direktem Zusammenhang mit der Wirkungsweise am Objekt selbst stehen müssen und daher nur eingeschränkte Auswertung bezüglich ihrer Wirkungsweise möglich ist. Daß in diesem Fall kein Pilzwachstum zu verzeichnen war, kann ebenso daran liegen, daß die Proben eingetrocknet waren und grundsätzlich kein Wachstum stattfinden konnte, da die notwendige Feuchtigkeit für Keimprozesse fehlte. Die Behandlung durch Begasung wurde aus diesem Grund in situ an den Buchobjekten überprüft.

> *7b: Begasen in situ mit 70%igem Ethanol*

In den Untersuchungen wurden drei Begasungsmethoden getestet: die Ethanolbegasung (70%ig), die Clotrimazolbegasung und die Chlormetakresolbegasung (CMK; beide 10%ig in Ethanol).

Die Begasung mit 70%igem Ethanol in vitro (Petrischale) zeigte eine absolut wachstumshemmende Wirkung (6b), die an praxisrelevanten Beispielen in situ nicht bestätigt werden konnte. Hier kam es lediglich zu einer geringen Wachstumshemmung (Abb. 7).

Die Begasung mit Clotrimazol zeigte dagegen keine feststellbare, wachstumshemmende Wirkung. Bei dieser Begasungsform kam es darüber hinaus zu einem weißen Belag auf

der Papieroberfläche, der jedoch mechanisch entfernt werden konnte.

Diesen beiden Begasungsmethoden steht die erfolgreiche Begasung mit CMK gegenüber (2. Reihe). Bei allen drei Büchern und allen zehn Parallelen war nach der Behandlung kein Wachstum mehr feststellbar. Dieser Form der Begasung kann somit eine absolute fungizide Wirkung auf das aufgeimpfte Pilzgemisch aus den zwölf Pilzarten zugesprochen werden (Meier 2004: 215–220).

Schlußfolgerungen

Aufgrund der vorliegenden Untersuchungsergebnisse kann festgestellt werden, daß 70%iger Alkohol auf Papier nicht in jeder Anwendungsform fungizid wirksam werden kann.

Das Besprühen von Papier mit Alkohol erwies sich als absolut ungeeignet. Es kann als Fungizid in dieser Anwendungsform nicht empfohlen werden, auch nicht zur Unterstützung einer erfolgten Trockenreinigung. Aufgrund der Verdunstungsrate ist die Kontaktzeit für eine fungizide Wirkung zu kurz. Die verbleibende Restfeuchte kann sogar zu einer Wachstumsförderung führen, besonders bei ansonsten günstigen Wachstumsbedingungen.

Auf glatten, hydrophoben Oberflächen ist das Besprühen mit 70%igem Alkohol hingegen eine geeignete Desinfektionsmethode, die zu einer ausreichenden Keimabtötung ohne unkontrollierte Anfeuchtung führt und in unserem Bereich zur Reinigung von Arbeitsoberflächen oder Reinigungsmaterialien zum Einsatz kommen kann (Wallhäuser 1995: 468–473).

Das Bad in 70%igem Ethanol zeigte auf den getesteten Papieren eine sehr gute fungizide Wirkung. Bereits nach einer kurzen Behandlungszeit und kompletten Umspülung des Papiers von nur 2,5 Minuten waren alle untersuchten Pilzarten abgetötet. Die REM-Aufnahmen zeigten eine ausgeprägte Dehydrierung und Schrumpfung der Fasern, die durch eine anschließende Fließwässerung von mindestens 15 Minuten gemindert werden konnten (Weiß 2005).

Eine Trockenreinigung mit ethanolgetränkten Tüchern oder Latexschwämmen ist keine Desinfektion, da auch hier die notwendige Mindestkontaktzeit nicht erreicht wird. Bei diesem Vorgang kommt es lediglich zu einer Keimreduktion, die unter der Voraussetzung der trocken-feuchten Reinigung u.U. zu einer erhöhten Keimreduktion im Vergleich zur einfachen Trockenreinigung führen kann. Ihr Einsatz ist materialspezifisch abzuwägen und darf in keinem Fall zu einer unkontrollierten Befuchtung des Materials führen.

Die Begasung mit 70%igem Ethanol zeigte in situ lediglich eine geringe Wachstumshemmung, die nicht der 100%igen Wirkung der in vitro erbrachten Ergebnisse entsprach. Sie stellt somit keine geeignete Behandlungsmethode zur Abtötung von Schimmelpilzen dar.

Danksagung

Schimmelpilze auf Papier ist ein sehr umfangreiches Thema, das ohne die stete Unterstützung und Beratung von Frau Dr. Karin Petersen in diesem Umfang nicht bearbeitet worden wäre. An dieser Stelle gilt ihr dafür, wie auch für die Vermittlung und praxis-

nahe Anwendung mikrobiologischer Kenntnisse sowie für die Bereitstellung eines Arbeitsplatzes und von Materialien, mein besonderer Dank. Darüber hinaus danke ich Dipl.-Biol. Ulrich-Markus Fritz für die Hilfe bei Laborarbeiten und der vorgenommenen Pilzartenbestimmung, den Dipl.-Rest. Jens Klocke, Merle Strätling, Barbara Hentschel und Doreen Weiß sowie den Studentinnen des Hauptstudiums der HAWK Hildesheim/Holzminden/Göttingen für ihre Unterstützung. Dem Team des Fachbereichs Geomikrobiologie der Universität Oldenburg, insbesondere Renate Korth, gilt mein Dank für die Nutzung des Rasterelektronenmikroskops und die Hilfe bei der Auswertung.

Anmerkungen

- [1] Die Samtstempelbeprobung ist eine indirekte Beprobungsmöglichkeit, bei der mit einem sterilen Samt eine definierte Fläche beprobt und auf einem Nährboden abgeklatscht wird (Meier 2004: 119–122).
- [2] Ethanol (Ethylalkohol, Weingeist, C_2H_6O) ist eine klare, farblose, würzig riechende und brennend schmeckende, leicht entzündliche, hygroskopische Flüssigkeit, die mit schwach leuchtender Flamme zu Kohlendioxid und Wasser verbrennt (Römpp 1995). Isopropanol (2-Propanol, Isopropylalkohol, C_3H_8O) ist eine farblose, brennbare Flüssigkeit, mischbar mit Wasser, Alkohol und Ether. Die Dämpfwirke in hohen Konzentrationen betäubend, Atemlähmungen sind möglich; sie reizen die Augen und die Atemwege. Der Kontakt mit der Flüssigkeit führt zu starker Reizung der Augen und der Haut. Isopropanol ähnelt in seinen physikalischen Eigenschaften dem Ethanol. Da es ein sekundärer Alkohol ist, weicht es jedoch in den chemischen Eigenschaften von Ethanol ab (Römpp 1995).
- [3] Cytoplasma ist ein Teil der Zellsubstanz, die sich außerhalb des Zellkerns befindet. Es wird nach außen hin von der Cytoplasmamembran (auch: Plasmamembran) umschlossen. Es besteht aus dem Cytosol oder Grundplasma, in welches das Cytoskelett, zahlreiche Zellorganellen sowie verschiedene körnige Substanzen eingebettet sind (Römpp 1995).
- [4] Malzextraktagar (MEA), Zusammensetzung in g/l: Malzextrakt 12,75; Pepton aus Gelatine 0,78; Dextrin 2,35; Agar-Agar 15,0.

Literatur

Brill, Holger (Hg., 1995): Mikrobielle Materialzerstörung und Materialschutz. Schädigungsmechanismen und Schutzmaßnahmen. Jena: Fischer Verlag.

DIN ISO 5630-1 (1991): Papier und Pappe; Beschleunigte Alterung; Teil 1: Wärmebehandlung bei 105 °C. Ausgabe 2, Berlin/Wien/Zürich: Beuth-Verlag.

DIN ISO 5630-3 (1996): Papier und Pappe; Beschleunigte Alterung; Teil 3: Feuchtwärmebehandlung bei 80 °C und 65 % relativer Feuchte. Berlin/Wien/Zürich: Beuth-Verlag.

XXXFlorian, Mary-Lou E. (2002): Fungal Facts. London: Archetype Publications Ltd. XXXNicht im Text referenziert!!!XX.

Hödl, Ingrid (1995): Mikroorganismen auf Papier. Prophylaktische Konservierung, Identifizierung, Desinfektion und Restaurierung. In: IADA Preprints 1995, Tübingen/Kopenhagen, S. 181–194.

Meier, Christina (2004): Schimmelpilze auf Papier – eine gemeinsame Aufgabe für Naturwissenschaft und Restaurierung. Aktueller Forschungsstand, Behandlungsmethoden, Kontrollmöglichkeiten und Bewertung aus heutiger Sicht. Diplomarbeit an der FH Hildesheim/Holzminden/Göttingen, Fachbereich Konservierung/Restaurierung, SS 2004. Lübeck/Marburg: Der Andere Verlag, Wissenschaftlicher Buchverlag zu Tönning.

XXXNittérus, Matthias (2000a): Fungi in Archives and Libraries, A Literary Survey. In: Restaurator, Vol. 21, No. 1, S. 25–40. XXXNicht im Text referenziert!!!XXX

Nittérus, Matthias (2000b): Ethanol as Fungal Sanitizer in Paper Conservation. In: Restaurator, Vol. 21, No. 1, S. 101–115.

Ogden, Sheryl (2004): Cleaning Book and Shelves. Technical Leaflet. www.nedcc.org/plam3/leaf43.htm (22.01.2004).

Porck, Henk J., und Teygeler, René (2000): Preservation Science Survey. An Overview of Recent Developments in Research on the Conservation of Selected Analog Library and Archival Materials. Council on Library and Information Resources, Washington, D.C. www.knaw.nl/ecpa/PUBL/pdf/2211.pdf (31.12.2005).

Reiß, Jürgen (1986): Schimmelpilze. Lebensweise, Nutzen, Schaden, Bekämpfung. Berlin/Heidelberg/New York/Tokyo: Springer Verlag.

Römpp (1995): CD Römpp Chemie Lexikon – Version 1.0. Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag.

TRBA 240 (2003): Technische Regel für biologische Arbeitsstoffe: Schutzmaßnahmen bei Tätigkeiten mit mikrobiell kontaminiertem Archivgut, Bundesarbeitsblatt, No. 3. www.buparestaurierung.de/documents/TRBA240.pdf (21.01.2006).

Trobas, Karl (1982): abc des Papiers. Die Kunst, Papier zu machen. Graz: Akad. Dr.- und Verl.-Anstalt.

Wallhäuser, Karl-Heinz (1995): Praxis der Sterilisation – Desinfektion – Konservierung. Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag.

Weiß, Doreen (2005): Fungizide in der Konservierung von graphischem Kulturgut auf Papier – Eine Studie zur mechanischen Festigkeit und Vergilbung. Diplomarbeit an der HAWK Hildesheim im FB Konservierung/Restaurierung, WS 2004/05 (unveröffentlicht).

XXXWeiß, Doreen (2006): Ethanol und Chlormetakresol als Fungizide. Auswirkungen auf die Alterungsbeständigkeit von Papier. In: PapierRestaurierung, Vol. 7, No. 1, S. 32–39. XXXBitte im Text referenzieren!!!XXX

Bezugsquellen

Carl Roth GmbH + Co. KG, Schoemperlenstr. 3–5, 76185 Karlsruhe, Germany, Tel. +49-721-56060, Fax +49-721-5606149, www.carl-roth.de (Ethanol, Isopropanol).

heipha, Dr. Müller GmbH, Postfach 1253, 69209 Eppelheim, Germany, Tel. +49-6221-759010, Fax +49-6221-75901-990, www.heipha.de (Malzextraktagar).

Merck KGaA, Frankfurter Str. 250, 64293 Darmstadt, Germany, Tel. +49-6151-720, Fax +49-6151-722000, www.merck.de (Malzextraktagar).

Römerturm Feinstpapiere, Poensgen & Heyer KG, Alfred-Nobel-Str. 19, 50226 Frechen, Germany, Tel. +49-2234-59061, Fax +49-2234-22459, www.roemerturm.de („Ino-Shi“-Japanpapier: 18 g/m², 100 % Manilafaser/Abaka [Faserbanane], ligninfrei, stärkefrei).

Autorin

Christina Meier, 1992–1995 Ausbildung zur Buchbinderin in Einzel- und Sonderanfertigung, bis 1998 Beschäftigung in der Staatsbibliothek Berlin, 1998–2000 Praktikum Kunstbibliothek Berlin, 2000–2004 Studium HAWK Hildesheim/Holzminden/Göttingen FB Konservierung/Restaurierung, SS 2004 Abschluß als Dipl.-Rest. für Buch und Papier, seit Juli 2004 freiberufliche Restauratorin mit Schwerpunkt Schimmelpilzberatung in Berlin.

Dipl.-Rest. (FH) Christina Meier, Mikrobiologische und Restauratorische Beratung bei Schimmelpilzproblematiken an mobilem Kunst- und Kulturgut, Jägerstr. 12, 12209 Berlin, Germany, Tel. +49-179-1508958, mail@christinameier.de