

Chemisch-physikalische Untersuchungen zum Einsatz alternativer Substanzen bei der Bekämpfung papierschädigender Schimmelpilze

Projektbericht
über die Transferphase
im Rahmen der Ausbildung
für die Laufbahn des höheren Archivdienstes

vorgelegt von
Dr. Johannes Kistenich

Marburg, 15. März 2002

Abstract

Der Umgang mit Schimmelbewuchs auf Papier stellt eine der zentralen Herausforderungen für die Bestandserhaltung in Archiven (und Bibliotheken) dar. Die bisher eingesetzten Wirkstoffe und Verfahren (Ethylenoxid-Begasung, Gammabestrahlung u.a.m.) gelten hinsichtlich gesundheitlicher Risiken bzw. der Einflüsse auf die Materialeigenschaften als problematisch. Eingebettet in ein Gesamtkonzept von der Schadensvermeidung im Rahmen von Behördenberatung, Bewertung und Übernahme sowie sachgemäßer Lagerung über die Schadensbegrenzung (Separierung befallener Unterlagen) bis hin zur Schadensbehebung (Trockenreinigung, Ersatzverfilmung, Teilsterilisation) werden in der vorliegenden Studie alternative Substanzen auf ihren möglichen Einsatz bei einer Einzelblattbehandlung von Schriftgut geprüft, an dem aktiver (keimfähiger) Bewuchs nachzuweisen ist. Das bei Einhaltung elementarer Sicherheitsstandards gesundheitlich unbedenkliche Clotrimazol, ein Repräsentant der Gruppe pharmazeutisch eingesetzter Breitband-Antimykotika des Imidazol-/Azoltyps, tötet beim Einwirken als 10%ige alkoholische Lösung über 30 Minuten vier Testpilzstämme zuverlässig ab. Messungen (pH-Wert, Bruchdehnung, Bruchkraft, Bruchkraft nach definierter Falzung) an gealterten Testpapieren zeigen, dass die Materialeigenschaften durch die Behandlung überwiegend positiv beeinflusst werden. Alternativ zur Behandlung in alkoholischer Lösung, die beim Einsatz größerer Tauchbäder die Einhaltung besonderer Sicherheitsanforderungen verlangt und in der eine Fixierung moderner Schreibstoffe problematisch ist, wird die Anwendung einer tensidhaltigen wässrigen Suspension der praktisch wasserunlöslichen Imidazol-/Azol-Antimykotika vorgeschlagen (z.B. Clotrimazol/Tween®20/Wasser), die eine Fixierung mit einem Rewin-Mesitol-Gemisches als Fixiermittel erlaubt. Einzelne Schreibstoffe schlagen infolge der Behandlung mit der Suspension etwas auf die Blattrückseite durch. Derzeit prüft die Papiertechnische Stiftung (Heidenau) im Auftrag der Firma Neschen AG derzeit die biologische Aktivität der vorgeschlagenen Suspension und im Hinblick auf einen möglichen Einsatz im Bückeburger Entsäuerungsverfahren.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einführung: Problemstellung.....	1
2.	Papierschädigung durch Schimmelpilze.....	4
3.	Schadensvermeidung.....	5
3.1.	Prophylaxe mittels Behördenberatung.....	5
3.2.	Prophylaxe im Rahmen der Bewertung und Übernahme.....	6
	Schadensbegrenzung und erste Maßnahmen zur Schadensbehebung bei der Übernahme schimmelbefallener Unterlagen.....	7
3.3.	Prophylaxe durch sachgerechte Lagerung (Klimakontrolle).....	10
4.	Forschungsstand: Chemische und physikalische Behandlungsmethoden.....	10
5.	Anforderungsprofil für Substanzen zur Schimmelpilzbekämpfung.....	12
6.	Erste Versuchsreihe: Test alternativer chemischer Behandlungsmöglichkeiten.....	13
6.1.	Versuchsdurchführung.....	13
6.2.	Ergebnisse der ersten Versuchsreihe.....	15
6.3.	Wirkungsweise der Imidazol-/Azol-Antimykotika.....	17
7.	Zweite Versuchsreihe: Veränderung der Papiereigenschaften bei der Behandlung mit einer 10%igen ethanolischen Lösung.....	19
7.1.	Probenvorbereitung und künstliche Alterung.....	19
7.2.	Messergebnisse.....	20
	pH-Wert.....	20
	Bruchdehnung.....	21
	Bruchkraft.....	21
	Bruchkraft nach definierter Falzung.....	21
8.	Dritte Versuchsreihe: Schreibstoff-Fixierung und alternative Möglichkeiten zur Lösung, Dispersion oder Suspension von Clotrimazol.....	22
8.1.	Fixierung der Farbstoffe in alkoholischer Lösung.....	23
8.2.	Überführung des Wirkstoffs in eine wasserlösliche Form - Einsatz von Lösungsvermittlern.....	24
8.3.	Schreibstoff-Fixierung beim Arbeiten mit Polysorbat 20/Tween® 20.....	26
9.	Hinweise zur Applikation.....	27
10.	Fazit/Umgang mit Schimmelbefall an Papier.....	27

Anhang: Abbildungen und Tabellen

1. Einführung: Problemstellung

Seit Spätherbst 2000 ist im Nordrhein-Westfälischen Staatsarchiv Detmold der Bestand „Oberlandesgericht (Appellationsgericht) Paderborn“ (Bestandssignatur: M 8) mit 1093 Archivbänden in 198 Kartons und einer Laufzeit von 1780 bis 1879 für die Benutzung gesperrt, nachdem bei Aushebungen an verschiedenen Archivalien starker aktiver Schimmelbewuchs infolge eines früheren Wasserschadens festgestellt wurde. Trotz sachgemäßer Lagerung in einem Archivzweckbau, seit 1990 in einem mit moderner Klimatechnik ausgestatteten neuen Magazintrakt, hat der Befall inzwischen jene Archivmappen erfasst, in welche diese Akten aus dem ehemaligen preußischen Regierungsbezirk Minden im Zuge der Überführung vom Staatsarchiv Münster in das Staatsarchiv Detmold 1963 umgebettet wurden.¹

Bestandserhaltung als „Langzeitsicherung des intellektuellen Erbes“² und Voraussetzung für die dauerhafte Bereitstellung von Unterlagen und Druckwerken zur Benutzung („preservation for access“) zählt zu den konstitutiven Aufgaben von Archiven und Bibliotheken.³ Auch mehr als 80

1 Die Bestände des Nordrhein-Westfälischen Staatsarchivs Detmold und des Personenstandsarchivs Westfalen-Lippe. Kurzübersicht (Veröffentlichungen der staatlichen Archive des Landes Nordrhein-Westfalen B 3) Detmold 1994, S. 11, 212. Matthias Frankenstein, Restaurator am Staatsarchiv Detmold, hat u.a. eine Schadensklassifizierung vorgenommen: 38,9% Schadensgruppe 0 (keine sichtbare Kontaminierung, Oberflächenschmutz); 7,1% Schadensgruppe 1 (leichter Pilzbefall ohne Substanzverlust); 38,4% Schadensgruppe 2 (mittelstarker Befall mit Substanzverlust an Rändern und abgebauten Papierbereichen; Oberflächenschmutz); 15,6% Schadensgruppe 3 (starker Befall mit großen Fehlstellen im Papier, abgebautes und verblocktes Papier, Oberflächenschmutz).

Vermutlich geht der Schimmelbewuchs auf Klimatisierungsprobleme im Magazintrakt des Staatsarchivs Detmold zurück. Dem nach der Überführung der Archivalien von Münster nach Detmold 1963 erstellten (undatierten) Findbuch zum Bestand M 8 ist ebenso wenig wie den Akten betreffend die Archivalienübergabe (v.a. StA Detmold D 29 Nr. 43) ein Hinweis auf ein solch augenfälliges Schadensbild zu entnehmen. Auch die Tatsache, dass die neuen Archivmappen, in die das Archivgut im Staatsarchiv Detmold umgebettet wurden, teilweise erheblichen Schimmelbewuchs aufzeigen, spricht für ein starkes Wachstum nach 1963. Der auslösende Feuchtigkeits-/Wasserschaden sowie die Sporenbelastung und Stockflecken könnten hingegen bereits auf die Lagerung in der (Alt-) Registratur des Gerichts bzw. eine ältere archivische Lagerung zurückgehen, sofern die heutige archivische Ablage in etwa der früheren Lagerungsfolge entspricht. Dafür spricht v.a., dass die Schäden gemäß der erwähnten Schadensklassifikation eine deutliche Gruppierung in der Lagerungsabfolge zeigt: Kein Befall in den Kartons 100-169, hingegen überdurchschnittlich starker Befall in den Kartons 1-97 und 170-194. Insbesondere im Jahrzehnt nach dem Bezug des Archivzweckbaus in der Willi-Hofmann-Straße in Detmold erwies sich die Klimatisierung der Magazinräume als ausgesprochen problematisch. So berichtet etwa der Archivleiter Erich Kittel am 8. Juni 1966 an das nordrhein-westfälische Kultusministerium über die Situation im Sommer des Vorjahres: Infolge des Einsatzes von Befeuchtungsanlagen war die Luftfeuchtigkeit auf über 80% angestiegen. Mit der Absicht, die Luft zu trocknen, wurde daraufhin mehrere Tage bis auf 27-28°C geheizt (StA Detmold D 29 Nr. 300; die Akte belegt insgesamt die Probleme bei der Klimatisierung des Detmolder Magazins während der 1960er Jahre). Da selbst kurzfristige Klimaschwankungen zu einem explosionsartigen Wachsen von Schimmel führen können (vgl. Anm. 26), kommt auch im Falle des Bestandes M 8 ein solches Ereignis Auslöser gewesen in Betracht.

2 DE LUSENET, Yola: Die europäische Kommission für Bestandserhaltung (ECPA). In: Der Archivar 49 (1996) Sp. 649-652, hier Sp. 651.

3 Dies spiegelt sich etwa in der Archivgesetzgebung wider. Die Sicherstellung der dauernden, sachgemäßen Aufbewahrung, der Schutz des Archivguts vor Beschädigung sowie die Benutzungsbeschränkungen bei Gefährdungen des Erhaltungszustandes gehören zum Gemeingut der archivrechtlichen Bestimmungen; vgl. z.B. § 1, § 5 Abs. 6 Nr. 3 BArchG; § 2 Abs. 2 Satz 1 und Abs. 4, § 4, § 6 Abs. 6 Nr. 3 LArchG Baden-Württemberg; § 1 Abs. 1 Satz 1, § 4 Abs. 7 Satz 1, § 7 Abs. 5 ArchivG NW; § 1 Abs. 1, § 7 Abs. 1, § 13 Abs. 2 Satz 1, § 16 Abs. 1 Nr. 3 HArchivG; Art. 2 Abs. 3, Art. 9 Abs. 1 Satz 1, Art. 10 Abs. 2 Nr. 4 BayArchivG. § 1 Abs. 1 Satz 1, § 3 Abs. 2 Nr. 3, § 9 Abs. 1 Satz 1 LArchG Rheinland-Pfalz; § 1 Abs. 1 Satz 1, § 4 Abs. 1 Satz 1, § 5 Abs. 5 Nr. 3 HmbArchG; § 1 Abs. 1 Satz 1, § 4 Abs. 4 Satz 1; § 7 Abs. 5 Nr. 3 BremArchivG; § 2 Abs. 1, § 7 Abs. 1 Satz 1, § 15 Abs. 2, § 18 Abs. 1 Nr. 3 ThürArchivG; § 1 Satz 1, § 8 Abs. 1 Satz 1, § 9 Abs. 2 Nr. 4 LArchG Schleswig-Holstein; § 3 Abs. 1, § 11 Abs. 7 Nr. 4 SArchG; § 2 Abs. 4, § 9 Abs. 2 Nr. 4 SächsArchivG; § 1 Abs. 1 Satz 1, § 4 Satz 1, § 5 Abs. 4 Nr. 2 NArchG; § 2 Abs. 1, § 7 Abs. 1 Satz 1; § 8 Abs. 8 Nr. 3 ArchGB; § 3 Abs. 1, § 6 Abs. 3 Satz 1, § 11 Abs. 1

Jahre nachdem der Franzose Pierre Sée 1917 die Beteiligung von Schimmelpilzen an der Papierzerstörung aufdeckte⁴, bildet das Thema „Schimmel“ einen zentralen Gegenstand konservatorischer wie restauratorischer Forschung und Praxis. Das Spektrum der Untersuchungsfelder zur Schimmelpilzproblematik bei Archiv- und Bibliotheksgut erstreckt sich dabei auf die Ursachen und Bedingungen für Entstehung und Wachstum von Schimmelpilzen, auf den Nachweis und die Identifizierungsmöglichkeiten aktiven Befalls, auf die Prophylaxe zur Minderung des Risikos neuer Schäden, auf die Entwicklung vielfältiger, darunter großtechnischer Verfahren zur Behandlung kontaminierter Papiere und auf die Überprüfung dieser Verfahren bzw. der eingesetzten Substanzen hinsichtlich ihrer Einflüsse auf die Schreib- und Beschreibstoffe, bis hin zu Fragen des Gesundheits-, Arbeits- und Umweltschutzes beim Umgang mit befallenen Objekten bzw. mit den Wirkstoffen zur Pilzbekämpfung.⁵ Das bis in die Gegenwart ungebrochene

-
- Nr. 4 BbgArchivG; § 2 Abs. 5, § 8 Abs. 2 Satz 2, § 10 Abs. 2 Nr. 3 ArchG-LSA; § 5 Abs. 1, § 8 Abs. 1 Satz 3, § 9 Abs. 2 Nr. 4 LarchG M-V. Zum Stellenwert der Bestandserhaltung in der aktuellen archivwissenschaftlichen Diskussion (in Auswahl): BRINKHUS, Gerd/WEBER, Hartmut: Bestandserhaltung – eine Herausforderung unserer Zeit. Ein Programm des Landes Baden-Württemberg zur Erhaltung von Archiv- und Bibliotheksgut. In: *Der Archivar* 42 (1989) Sp. 373-388. WEBER, Hartmut: Integrative Bestandserhaltung von Archiv- und Bibliotheksgut. In: *Der Archivar* 44 (1991) Sp. 77-83. Empfehlungen zur Restaurierung und Konservierung von Archiv- und Bibliotheksgut. Blaubeurer Empfehlungen, mit einer Einleitung von WEBER, Hartmut/BRINKHUS, Gerd. In: *Der Archivar* 44 (1991) Sp. 557-568. Deutscher Archivtag in Dresden (1994). Sektion IV: Papierzerfall als Bedrohung der historischen Überlieferung. In: *Der Archivar* 48 (1995) Sp. 97-112. WEBER, Hartmut (Hg.): Bestandserhaltung. Herausforderung und Chancen (Veröffentlichungen der staatlichen Archivverwaltung Baden-Württemberg 47) Stuttgart 1997. WEBER, Hartmut: Bestandserhaltung. In: KROKER, Evelyn/KÖHNE-LINDENLAUB, Renate/REININGHAUS, Wilfried (Hg.): *Handbuch für Wirtschaftsarchivare*, München 1998, S. 175-215, hier S. 175f: „Bestandserhaltung als archivarisches Fach- und Führungsaufgabe“. PLACHE, Raymond: Strategien und Methoden einer zeitgemäßen Bestandserhaltung in den sächsischen Staatsarchiven (hrsg. vom Sächsischen Staatsministerium des Innern, Referat Archivwesen) 1999. Jürgen Kloosterhuis spricht von der Bestandserhaltung als dem „vornehmsten Ziel archivarischer Tätigkeit“; KLOOSTERHUIS, Jürgen: Akteneditionen und Bewertungsfragen. In: WETTMANN, Andrea (Hg.): *Bilanz und Perspektiven archiverischer Bewertung. Beiträge eines Archivwissenschaftlichen Kolloquiums* (Veröffentlichungen der Archivschule Marburg 21) Marburg 1994, S. 159-179, Zitat: S. 173. Aus bibliothekarischer Sicht vgl. etwa BARTH, Dirk: Von der Restaurierung zum Bestandserhaltungsmanagement. Aktuelle Marburger Tendenzen. In: *Bestandserhaltung* (Schriften der Universitätsbibliothek Marburg 99) Marburg 2000, S. 9-27. Vor neue Herausforderungen gestellt sieht sich die Bestandserhaltung mit der Langzeitsicherung digitaler Aufzeichnungen; vgl. zu Schwerpunkten und Stand der Diskussion die Beiträge zu den Tagungen des Arbeitskreises „Archivierung von Unterlagen aus digitalen Systemen“: BISCHOFF, Frank M. (Hg.): *Archivierung von Unterlagen aus digitalen Systemen* (Veröffentlichungen der staatlichen Archive des Landes Nordrhein-Westfalen E 4) Münster 1997 (1. Tagung). SCHÄFER, Udo/BICKHOFF, Nicole (Hg.): *Archivierung elektronischer Unterlagen* (Werkhefte der staatlichen Archivverwaltung Baden-Württemberg A 13) Stuttgart 1999 (2. Tagung). WETTENGEL, Michael (Hg.), *Digitale Herausforderungen für Archive* (Materialien aus dem Bundesarchiv 7) Koblenz 1999 (3. Tagung). NIEß, Ulrich (Hg.): *Auf der Suche nach archivischen Lösungsstrategien im digitalen Zeitalter* (Sonderveröffentlichungen des Stadtarchivs Mannheim 26) Mannheim 2001 (4. Tagung). Des Weiteren die Aufsätze in: METZING, Andreas (Hg.): *Digitale Archive – Ein neues Paradigma?* (Beiträge des 4. Archivwissenschaftlichen Kolloquiums der Archivschule Marburg; Veröffentlichungen der Archivschule Marburg 31) Marburg 2000. WEBER, Hartmut/MEIER, Gerald (Hg.): *Digitale Archive und Bibliotheken* (Werkhefte der staatlichen Archivverwaltung Baden-Württemberg A 15) Stuttgart 2000. Einen Überblick zum Stand der internationalen (europäischen) Diskussion bieten auch die Zusammenfassungen der Beiträge der DLM (Données lisible par machines)-Foren über elektronische Aufzeichnungen 1996 und 1999, vgl. http://europa.eu.int/historical_archives/dlm_forum/.
- 4 SEE, Pierre: Sur les moisissures causant l'altération du papier. In: *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences* (Paris) 164 (1917) S. 230-232. SEE, Pierre: *La florule du papier. Etude systématique et biologique des champignons chromogènes du papier piqué* (Nature, origine, agents et remèdes de l'altération des papiers) [Thèse] Paris 1919.
- 5 Zu Schimmelbefall auf Papier immer noch grundlegend: EWALD, Gustav: Mikroorganismen als Schädlinge in Bibliotheken und Archiven. In: *Bibliothek und Wissenschaft* 3 (1966) S. 13-112. REISS, Jürgen: Schimmelpilze: Lebensweise, Nutzen, Schaden, Bekämpfung, Berlin u.a. 1986, zur Zersetzung von Cellulose durch Schimmelpilze vgl. ebd. S. 155-161, hier v.a. S. 158f. WÄCHTER, Wolfgang: *Bücher erhalten, pflegen und restaurieren*, Stuttgart 1997, S. 42-68. Einen Überblick zu Forschungsstand und Forschungsschwerpunkten bieten die Beiträge in: JOHN, Hartmut (Hg.): *Dem „Zahn der Zeit“ entrissen! Neue Forschungen und Verfahren zur Schädlings-*

Interesse an diesem Forschungsgebiet zeigen exemplarisch die beiden Aufsätze des Schweden Mattias Nittérus in der Zeitschrift *Restaurator*⁶ und der Beitrag von Bruno Klotz-Berendes in der Zeitschrift *Bibliotheksdienst*⁷ aus dem Jahre 2000 zu diesem Themenkomplex, wie auch die Tatsache, dass sich eine mehrtägige Veranstaltung im Rahmen der Münchener Messe für Museumstechnik (MUTEC) im Juni 2001 speziell dem Thema Schimmel an Kulturgütern widmete.⁸ Die lebhafte Diskussion ist letztendlich Ausdruck dafür, dass bis heute befriedigende Lösungen für das Problemfeld „Schimmel“ gerade im Hinblick auf Papier fehlen, wie auch Anna Haberditzl 1997 konstatierte: „Das Problem der Behandlung schimmelbefallener Archivalien und Bücher ist trotz mannigfaltiger Untersuchungen bis heute nicht völlig zufriedenstellend gelöst. Das wir-

bekämpfung im Museum (Publikationen der Abteilung Museumsberatung/Landschaftsverband Rheinland, Rheinisches Archiv- und Museumsamt 2) Köln 1997. Zuletzt zusammenfassend: TRICK, Iris/VOHRER, Uwe: Mikroorganismen. Ursachen für die Zerstörung von Archivalien und Büchern. In: *Papierrestaurierung* 1 (2000) Nr. 5, S. 2-6. HOFENK DE GRAAFF, Judith H.: Waves of Knowledge: Trends in der Papierrestaurierung. In: *Papier-Restaurierung*. Mitteilungen des IADA 1 (2000) Nr. 1, S. 2-5, zu Schimmel vgl. S. 4. ANDERS, Manfred: Gefahr für Buch und Mensch. Was tun gegen Schimmelbefall an Büchern und Dokumenten? In: *ZFB profile* 2 (März 2001) S. 1-3. PORCK, Henk, J./TEYGELER, René: 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 DC/European Commission on Preservation and Access, Amsterdam) 2001, v.a. S. 13f. Hinzuweisen ist auch auf die für die Bestandserhaltung einschlägigen RAMP Studies; für die Frage des Schimmelbefalls v.a.: Prevention and treatment of mold in library collections with an emphasis on tropical climates: A RAMP study. Prepared by Mary WOOD LEE. United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization. PGI-88/WS/9, Paris 1988, 81 S. (www.unesco.org/webworld/ramp/html/r8809e/r8809e00.htm, Stand Mai 2001). Study on integrated pest management for libraries and archives. Prepared by Thomas A. PARKER. United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization. PGI-88/WS/20, Paris 1988, 119 S. (www.unesco.org/webworld/ramp/html/r8820e/r8820e00.htm, Stand Mai 2001). Planning, equipping and staffing an archival preservation and conservation service: A RAMP study with guidelines. Prepared by Michael ROPER. United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization. PGI-89/WS/4, Paris 1989, 78 S. The preservation and restoration of paper records and books: a RAMP study. Prepared by Carmen CRESPO and Vicente VIÑAS. United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization. PGI-84/WS/25, Paris 1984. VI, 115 S.

Zu Aspekten des Arbeitsschutzes hinsichtlich der Wirkung von Schimmelpilzen (Mykosen, Mykoallergosen, Mykotoxikosen) vgl. über die genannten Werke hinaus: PANTKE, Michael/KERNER-GANG, Waltraut: Hygiene am Arbeitsplatz – Bakterien und Schimmelpilze. Mykosen. Mykoallergosen, Hygiene-Maßnahmen. In: *Restaurator* 1/1988, S. 50-58. Vgl. die Vorsorgeregeln bei: NEUHEUSER, Hanns Peter/SCHATA, Martin: Gesundheitsvorsorge in Archiven. Zur Gefährdung durch Schimmelpilz-Kontamination im Umgang mit Archivgut. In: *Der Archivar* 47 (1994) Sp. 119-128. HABERDITZL, Anna: Was tun mit schimmelbefallenen Archivalien und Büchern? Betrachtungen zum Allheilmittel Desinfektion. In: *WEBER, Bestandserhaltung* (1997, Anm. 3) S. 259-281, hier S. 265-270. Eine weitere Studie ist nun in Baden-Württemberg durchgeführt worden; zu den Ergebnissen vgl. GRÜNER, Christel/HABERDITZL, Anna u.a.: Belastung von Beschäftigten in Archiven durch Schimmelpilze und ihre Auswirkungen auf die Gesundheit – Vorschläge zum Arbeitsschutz. In: *Schimmel, Gefahr für Mensch und Kulturgut durch Mikroorganismen*. Hg. durch die Restauratorenverbände AdR, bdr, IADA und ÖRV, [München] 2001, S. 48f. Vgl. nun auch die Technische Regel für Biologische Arbeitsstoffe (TRBA) 240: Schutzmaßnahmen bei Tätigkeiten mit mikrobiell kontaminiertem Archivgut. In: *BArbBl*. 3/03; www.baua.de/prax/abas/trba240.pdf.

Zu Papierzerfall, -restaurierung und -konservierung allgemein (in Auswahl): GRIEBENOW, Werner: Alterungserscheinungen bei Papier – vorwiegend aus chemischer Sicht. In: *Restaurator* 1991, S. 329-335, 409- 415. ZEISLER, P./HAMM, U./GÖTTSCHING, L.: Sicherung und Zerfall bedrohten Schriftgutes in Archiven und Bibliotheken, Teil I: Untersuchungen zum Zustand von Papier in Archiven und Bibliotheken, Darmstadt 1991. HENDRIKS, Klaus B.: Der endogene Zerfall von Archivgut – ein zwangsläufiges Phänomen? In: *WEBER, Bestandserhaltung* (1997, Anm. 3) S. 21-44.

- 6 NITTÉRUS, Mattias: Fungi in Archives and Libraries. A Literary Survey. In: *Restaurator* 21 (2000) S. 25-40.
- 7 NITTÉRUS, Mattias: Ethanol as Fungal Sanitizer in Paper Conservation. In: *Restaurator* 21 (2000) S. 101-115.
- 7 KLOTZ-BERENDES, Bruno: Schimmelpilzbefall in Bibliotheken. Vorkommen, Gefährdungen, Bekämpfung. In: *Bibliotheksdienst* 34 (2000) S. 47-58.
- 8 Bislang stehen in gedruckter Form die Abstracts zur Verfügung: Schimmel, Gefahr für Mensch und Kulturgut durch Mikroorganismen (Anm. 5). Das Erscheinen eines Tagungsbandes ist in Aussicht gestellt. Die im Vorfeld der Tagung eingerichtete Homepage www.fungi-info.de entwickelt sich zu einem Internet-Forum für das Thema „Schimmel“.

kungsvolle, billige, einfach anzuwendende Bekämpfungsmittel, ohne alle Nebenwirkungen natürlich, bleibt ein Desiderat und wird vermutlich noch nicht so bald gefunden werden“.⁹

2. Papierschädigung durch Schimmelpilze

Zwei Arten der Objektschädigung von Kulturgütern in einem umfassenderen Sinne durch Schimmelpilze sind zu unterscheiden: Die Zersetzung organischer Materialien und deren Anfärbung.¹⁰

Schimmelpilze sind Pflanzen, denen die Pigmente zur Photosynthese fehlen. Sie können folglich nicht Kohlendioxid der Luft in organische Verbindungen umwandeln, sondern gewinnen ihre Nährstoffe durch die enzymatische Zersetzung organischer Substrate, auf denen sie sich ansiedeln und wachsen, beispielsweise Holz, Textilien, Papier, Pergament oder Stärke in Klebern. Die Schimmelpilze vermehren sich durch Sporen in außerordentlich großer Zahl, die etwa durch Luftströmung transportiert werden und für die rasche Ausbreitung des „Schimmels“ verantwortlich sind. Finden die Sporen nicht unmittelbar günstige Keimbedingungen vor, können sie Jahrzehnte selbst unter recht extremen Bedingungen überdauern, bevor sie in einer geeigneten Umgebung erneut keimen. Durch das Keimen der Sporen entstehen fadenartige Hyphen, die in ihrer Gesamtheit das mit bloßem Auge erkennbare Mycel, den „Schimmel“ bilden. Dieser ist häufig gefärbt und verursacht die Stockflecken auf dem Substrat. Mit der Zeit bildet das Mycel in die Luft wachsende Trägerhyphen, an deren Enden, den Sporangiosporen bzw. Konidien, bei der für die papierrelevanten Schimmelpilze typischen ungeschlechtlichen Vermehrung neue Sporen produziert werden.

Schimmelpilze zeichnen sich durch große Anspruchslosigkeit aus, was etwa den pH-Wert (i.d.R. Optimum bei pH 4,5-6,5), die Art des organischen Substrats, das sie zersetzen, die Beeinflussung durch Licht oder die Anwesenheit anderer Substanzen wie Sauerstoff und Spurenelemente angeht. Wichtigste Voraussetzung für das Wachstum ist der Wassergehalt des Substrats. Zum Auskeimen ist eine relative Luftfeuchtigkeit von mindestens 60-70% nötig (Optimum: 80-85%). Das Temperaturoptimum schwankt je nach Spezies zwischen 20°C und 35°C.¹¹ Unter den mehr als 100.000 beschriebenen Schimmelpilzen befinden sich etwa 20, die für die Papierschädigung maßgeblich verantwortlich sind.¹²

9 HABERDITZL, Archivalien (Anm. 5) S. 259. Vgl. in diesem Sinne etwa auch Waltraut Kerner-Gang: „Das Problem der Restaurierung und Konservierung pilzbefallenen Archivmaterials ist aber immer noch nicht zufriedenstellend gelöst“; KERNER-GANG, Waltraut: Maßnahmen zur Bekämpfung von Mikroorganismen an Archivalien. Ein Bericht über Untersuchungen der Fachgruppe 5.1 „Biologische Materialprüfung“ der Bundesanstalt für Materialprüfung Berlin-Dahlem [maschinenschriftlich o.D. o.J. ca. 1976] S. 2.

10 Bei der exogenen Schädigung von Papier durch Schimmelpilze handelt es sich um Biodeterioration: unerwünschte Äußerungen der Eigenschaften eines Materials, die durch die Lebensfähigkeit von Organismen hervorgerufen werden; REISS, Schimmelpilze (Anm. 5) S. 155.

11 EWALD, Mikroorganismen (Anm. 5) v.a. S. 24-41, 44-50. REISS, Schimmelpilze (Anm. 5) S. 1-5, 13, 156f. STEEMERS, Ted: Befall von Papier und Pergament. In: JOHN, „Zahn der Zeit“ (Anm. 5) S. 38-46, hier S. 41. FUCHS, Robert: Schädlingsbekämpfung an befallenen Schrift- und Archivgut: Vergleich alter und neuer Verfahren – Moderne Untersuchungen zur Veränderung der Molekülstruktur. In: JOHN, „Zahn der Zeit“ (Anm. 5) S. 53-83, hier S. 55f. KLOTZ-BERENDES, Schimmelpilzbefall (Anm. 7) S. 48-51.

12 Eine Zusammenstellung papierrelevanter Schimmelpilze bieten NEUHEUSER/SCHATA, Gesundheitsvorsorge (Anm. 5) Sp. 127f: *Alternaria tenuis*, *-alternata*; *Aspergillus amstelodami*, *-flavus*, *-fumigatus*, *-fischeri* Wehmer, -niger,

3. Schadensvermeidung

Die Entwicklung und der Einsatz von Behandlungsmethoden zur Schadensbehebung verleiten dazu, die Bedeutung präventiver Maßnahmen zu unterschätzen. Der Schadensvermeidung ist jedoch im Sinne von Objektschutz und Wirtschaftlichkeit, bei Schimmelbefall zudem auch von Arbeits- und Gesundheitsschutz für Mitarbeiter/innen und Benutzer/innen, Priorität einzuräumen. Sie beginnt nicht erst mit der Klimatisierung der Archivmagazine, vielmehr sind die sachgemäße Lagerung des (Alt-) Schriftguts bei den ablieferungspflichtigen Stellen und die angemessene Berücksichtigung restauratorischer bzw. konservatorischer Maßnahmen bei Bewertung und Übernahme von Unterlagen ins Archiv mit in den Blick zu nehmen, um Aufwand und Kosten für die Schadensbegrenzung und -behebung zu minimieren. So ergibt sich letztlich ein dreistufiger Aufbau zur Vermeidung von Beschädigungen dauerhaft aufzubewahrenden Schriftguts.

3.1. Prophylaxe mittels Behördenberatung

Durch die Archivgesetze sind das Bundesarchiv und die Landesarchive in unterschiedlichem Maße zur Beratung von Behörden bei der Schriftgutverwaltung angehalten¹³. Im Rahmen der archivarischen Vorfelddarbeit gilt es, zur Schadensvermeidung auf eine sachgemäße Lagerung des (Alt-) Schriftguts zu achten, hier insbesondere im Hinblick auf die klimatischen Bedingungen (Luftfeuchtigkeit, Temperatur). Die Sensibilisierung des Registraturpersonals bei den Überliefe-

-ochraceus, -repens, -ruber, -versicolor; Aureobasidium pullulans, Botrytis cinerea, Cladosporium herbarum, Penicillium brevicompactum, -chrysogenum, -notatum, -frequentans, -purpurogenum; Wallemia sebi.

13 Z.B. § 2 Abs. 10 BArchG: „Das Bundesarchiv berät die in Absatz 1 bezeichneten Stellen des Bundes bei der Verwaltung ihrer Unterlagen.“ § 2 Abs. 2 Satz 2 LArchG BW: „Die Staatsarchive ... können diese [Behörden, Gerichte, sonstige Stellen des Landes] bei der Verwaltung von Schriftgut und anderen Unterlagen beraten.“ § 1 Abs. 3 ArchivG NW: „Sie [die staatlichen Archive] können die Behörden, Gerichte und sonstigen Stellen des Landes bei der Schriftgutverwaltung beraten.“ § 7 Abs. 3 HArchivG: „Die öffentlichen Archive beraten die in § 6 genannten Stellen bei der Verwaltung und Sicherung ihrer Unterlagen im Hinblick auf die spätere Archivierung.“ Art. 4 Abs. 5 Satz 1 BayArchivG: „Die staatlichen Archive beraten die Behörden, Gerichte und sonstigen öffentlichen Stellen des Freistaates Bayern bei der Verwaltung und Sicherung ihrer Unterlagen.“ § 6 Abs. 5 Satz 1 LArchG RP: „Sie [die Landesarchive] beraten die Behörden, Gerichte und sonstigen Stellen des Landes bei der Verwaltung und Sicherung ihrer Unterlagen.“ § 1 Abs. 4 HmbArchG: „Das Staatsarchiv berät die in Absatz 1 genannten Stellen bei der Verwaltung und Sicherung ihrer Unterlagen im Hinblick auf die Archivierung nach Absatz 1 (Archivpflege) ...“ § 1 Abs. 3 BremArchivG: „Das Staatsarchiv berät die Behörden, Gerichte und sonstigen Stellen des Landes und der Stadtgemeinde Bremen bei der Verwaltung und Sicherung ihrer Unterlagen im Hinblick auf deren spätere Archivierung.“ § 7 Abs. 2 ThürArchivG: „Die öffentlichen Archive beraten die öffentlichen Stellen bei der Verwaltung und Sicherung ihrer Unterlagen im Hinblick auf die spätere Archivierung.“ § 5 Abs. 1 Satz 1 LArchG SH: „Das Landesarchiv hat die in § 4 Abs. 2 genannten Stellen bei der Verwaltung und Sicherung ihrer Unterlagen im Hinblick auf die spätere Archivierung zu beraten.“ § 4 Abs. 5 Satz 1 SächsArchivG: „Im Rahmen ihrer Zuständigkeit beraten die staatlichen Archive die Gerichte, Behörden und sonstigen öffentlichen Stellen des Freistaates Sachsen bei der Verwaltung und Sicherung ihrer Unterlagen.“ § 2 Abs. 4 ArchGB: „Das Landesarchiv Berlin berät Behörden, Gerichte und sonstige Stellen des Landes Berlin bei der Verwaltung und Sicherung der Unterlagen im Hinblick auf die spätere Archivierung.“ § 3 Abs. 2 BbgArchivG: „Die öffentlichen Archive beraten die anbieterpflichtigen Stellen bei der Verwaltung und Sicherung der Unterlagen.“ § 5 Abs. 4 Satz 1 LArchivG M-V: „Die staatlichen Archive beraten die in § 2 Abs. 2 Satz 1 genannten Stellen bei der Verwaltung und Sicherung ihrer Unterlagen im Hinblick auf die spätere Archivierung.“

nungsbildnern¹⁴ für dieses Thema erscheint umso nötiger, als die Durchsicht ausgewählter Registraturrichtlinien, Aktenordnungen, Vorschriften zur Schriftgutverwaltung und Geschäftsordnungen des Bundes und der Länder aus der Nachkriegszeit¹⁵ ergab, dass nur in Ausnahmefällen der Schutz vor Beschädigungen des (Alt-) Schriftgutes darin eigens thematisiert wird.¹⁶ In den weit- aus meisten solcher Rechtsvorschriften wird hingegen der Schutz vor Beschädigung offenbar angesichts des grundlegenden Auftrags zum Bewahren des Schriftguts und der eng umgrenzten Erlaubnis zur Vernichtung von Altschriftgut bei den ablieferungspflichtigen Stellen als selbstverständlich mitgedacht, jedoch nicht explizit erwähnt. Stärker im Vordergrund als der Schutz vor physischer Beschädigung steht etwa der Schutz von Unterlagen vor unberechtigtem Zugriff. Gleichwohl ist das Registraturpersonal der ablieferungspflichtigen Stellen, ebenso wie Archivare und Bibliothekare über grundlegende Notfallmaßnahmen in Kenntnis zu setzen, kann doch beispielsweise durch eine Gefriertrocknung unmittelbar nach einem Wasserschaden der Ausbruch von Schimmelbewuchs gänzlich verhindert werden.¹⁷

3.2. Prophylaxe im Rahmen der Bewertung und Übernahme

Wenngleich von nachgeordneter Bedeutung, so sind doch der Erhaltungszustand von Unterlagen zum Zeitpunkt der Aussonderung bzw. des Erwerbs sowie die Abschätzung der Folgekosten für Konservierung und Restaurierung bei der Übernahme zur dauerhaften Aufbewahrung und Benutzung Kriterien bei der archivischen Bewertungsentscheidung bzw. der bibliothekarischen Erwerbsentscheidung¹⁸. Der für die Bewertung im Bundesarchiv entwickelte Code sieht

14 Vgl. die Forderung z.B. bei PLACHE, Strategien (Anm. 3) S. 7, im Rahmen der Behördenberatung auf die Verwendung alterungsbeständiger Papiere zu drängen.

15 Für die Bereitstellung seiner umfangreichen Sammlung danke ich Herrn Dr. Heinz Hoffmann, Bundesarchiv Koblenz.

16 So z.B. in den „Vorschriften über die Aufbewahrung, Aussonderung, Ablieferung und Vernichtung von Schriftgut bei Justizbehörden des Stadtstaats Bremen vom 21. Juli 1958“ (maschinenschriftlich: „Das weggelegte Schriftgut ist, auch soweit es nicht in den bisherigen Registraturen verbleibt, sach- und ordnungsgemäß <d.h. gegen Feuer, Feuchtigkeit und unbefugte Entfernung> zu lagern.“), die „Gemeinsame Verwaltungsvorschrift der Ministerien über die Verwaltung des Schriftguts der Behörden, Dienststellen und sonstigen Einrichtungen des Landes“ Baden-Württemberg vom 4. Mai 1998 („Es [Schriftgut] ist vor Verlust, Beschädigung und unbefugtem Zugang sowie vor Änderung des Inhalts zu schützen“; VwVSchriftgut, GBI vom 29. Juli 1998, Nr. 10, S. 355) sowie die „Registraturrichtlinie für das Bearbeiten und Verwalten von Schriftgut in Bundesministerien“ vom 11. Juli 2001 („Abschließend bearbeitetes Schriftgut ist bis zur Aussonderung ... vollständig im Aktenbestand aufzubewahren, vor einem unbefugten Zugriff zu sichern und vor Beschädigung und Verfall zu schützen.“ Bundesministerium des Innern <Hg.>, Moderner Staat – Moderne Verwaltung. Registraturrichtlinie für das Bearbeiten und Verwalten von Schriftgut <Akten und Dokumenten> in Bundesministerien <RegR>, hier: § 18 Abs. 1 Satz 1).

17 Vgl. hierzu z.B. KIEBLING, Rickmer: Notfallmaßnahmen im Archiv – ungeliebtes Muß. In: Aufgaben kommunaler Archivare – Anspruch und Wirklichkeit. Referate des 5. Fortbildungsseminars der Bundeskonferenz der Kommunalarchivare (BKK) vom 29. bis 31. Oktober 1996 in Wernigerode/Harz (Texte und Untersuchungen zur Archivpflege 9) Münster 1997, S. 65-76. PODRATZKI, Bernhard: Rettung von wassergeschädigten Akten, Büchern und anderen Papieren durch Gefriertrocknung. In: ABI-Technik 17 (1997) S. 260-263. FUCHS, Schädlingsbekämpfung (Anm. 11) S. 83. HABERDITZL, Anna: Empfehlungen der ARK zu präventiven Maßnahmen im Rahmen der Bestandserhaltung. In: Der Archivar 53 (2000) S. 122-126, hier S. 125f.

18 Für Heinrich Otto Meisner bildeten Bestandserhaltung (als „positiver Archivgutschutz“) und Kassation (als „negativer Archivgutschutz“) zwei komplementäre Seiten der Archivgutpflege; MEISNER, Heinrich Otto: Schutz und Pflege des staatlichen Archivgutes mit besonderer Berücksichtigung des Kassationsproblems. In: Archivalische Zeitschrift 45 (1939) S. 34-51. Auf das Verhältnis von „Archivwürdigkeit“ und „Archivfähigkeit“ hat auch

beispielsweise für Akten, die „in einem solch schlechten Erhaltungszustand [sind], daß der Restaurierungs- und Konservierungsaufwand in keinem Verhältnis zu deren Archivwert steht“, die Kategorie „K“ für „konservatorisch nicht lösbar“ vor; dergleichen Schriftgut ist zu vernichten.

Schadensbegrenzung und erste Maßnahmen zur Schadensbehebung bei der Übernahme schimmelbefallener Unterlagen

Erfolgt eine solche Abwägung zwischen dem Archivwert einerseits und den Kosten für die Erhaltung der Unterlagen andererseits zu Gunsten der Archivwürdigkeit, resultiert daraus nicht zwangsläufig die Entscheidung für eine dauerhafte Aufbewahrung im Original. Als Alternative ist die Möglichkeit einer Mikroverfilmung (Schutz-, Ersatzverfilmung) oder die Herstellung von Kopien als Mittel der bildlichen Konversion auf alterungsbeständigen, wiederholt duplizierbaren Trägermaterialien zu prüfen, wie auch ggf. zusätzlich die Möglichkeit der Digitalisierung zur Erhöhung des Nutzungskomforts, die jedoch nach derzeitigem Stand der Technik nicht als dauerhafte Speicherungsform in Betracht kommt.¹⁹ Sofern Archivgut auf Grund von

Johannes Papritz aufmerksam gemacht: PAPRITZ, Johannes: Archivwissenschaft (Veröffentlichungen der Archivschule Marburg/Institut für Archivwissenschaft) Marburg 1983² [ND Marburg 1998] hier Bd. 3, S. 127. Zu Kostenaspekten und PreisLeistungsverhältnis bei der archivischen Bewertung und Überlieferungsbildung, sowie zur Überlieferungsbildung und Bestandserhaltung als elementare archivische Kernaufgaben, auf welche die übrigen Fachaufgaben aufsetzen: WEBER, Hartmut: Bewertung im Kontext der archivischen Fachaufgaben. In: WETTMANN, Bilanz (Anm. 3), S. 63-81, v.a. S. 70-79 (mit Hinweisen zur älteren archivwissenschaftlichen Diskussion etwa bei Gerhard Endres und Carl Haase). Hinsichtlich des Zusammenhangs von Überlieferungsbildung und Bestandserhaltung kommt der Autor zu dem Schluss: „Eine verantwortungsbewusste Bewertung wird ... an der Fragestellung, ob es überhaupt möglich sein wird, zu übernehmende Informationsträger dauerhaft zu erhalten, und welcher Aufwand damit verbunden sein wird, nicht vorbeikommen. ... Im Interesse der Überlieferungsbildung muß die Bewertung ... preisgeben, damit mit Hilfe der Bestandserhaltung sinnvoll bewahrt werden kann.“ (Zitate: Ebd. S. 79). WEBER, Bestandserhaltung (1998, Anm. 3), S. 175f. KRETZSCHMAR, Robert: Die „neue archivische Bewertungsdiskussion“ und ihre Fußnoten. Zur Standortbestimmung einer fast zehnjährigen Kontroverse. In: Archivalische Zeitschrift 82 (1999) S. 7-40, hier v.a. S. 28, 36f. „Überlieferung ... gestalten, indem man aussagekräftige Spuren und Abdrücke sichert oder Überreste so komprimiert, daß der Aufwand der Erhaltung und die Aussagekraft in einem angemessenen Verhältnis zueinander stehen“ (Zitat: Ebd. S. 28). ARK-Arbeitsgruppe „Archivierung großer Fallaktenserien“ (Bearb.): Der Umgang mit großen Fallaktenserien (2000), Kapitel 5.3.

19 Die Diskussion um den Einsatz von Mikrofilmen im Archiv setzte Mitte der 1930er Jahre ein und wurde nach dem Ende des Zweiten Weltkrieges lebhaft wieder aufgegriffen, zunächst im Zusammenhang von Benutzung und Reduzierung des „Massenproblems“; vgl. z.B. MEISNER, Schutz (Anm. 18), S. 40. VON LEHE, Erich: Praktische Erfahrungen mit Mikrokopierung von Archivalien in Hamburg. In: Der Archivar 5 (1952) Sp. 139-147. BRÉE, Rudolf: Mikrofilm im Archivwesen. In: Der Archivar 7 (1954) Sp. 101-108. ROHR, Wilhelm: Zur Problematik des modernen Aktenwesens. In: Archivalische Zeitschrift 54 (1958) S. 74-89, hier S. 82. ZIMMERMANN, Fritz: Wesen und Ermittlung des Archivwertes. Zur Theorie einer archivalischen Wertlehre. In: Archivalische Zeitschrift 54 (1958) S. 103-122, hier S. 120f. Zur jüngeren Diskussion vgl. (in Auswahl): WEBER, Hartmut: Rechtsfragen und Wirtschaftlichkeitsüberlegungen beim Mikrofilmeinsatz. In: Der Archivar 41 (1988) Sp. 85-96. WEBER, Hartmut: Verfilmen oder Instandsetzen? Schutz- und Ersatzverfilmung im Dienste der Bestandserhaltung. In: DERS. (Hg.): Bestandserhaltung in Archiven und Bibliotheken (Werkhefte der staatlichen Archivverwaltung Baden-Württemberg A 2) Stuttgart 1992, S. 91-133. Bund-Länder-Arbeitsgruppe: Papierzerfall (Hg.): Papierzerfall – Bericht über Ursachen, Ausmaß, Wirkungen und Folgen des Papierzerfalls in Bibliotheks-, Archiv- und Verwaltungsbereich sowie Gegenmaßnahmen und Empfehlungen, Berlin 1992. MANN, Maria (Bearb.): Bestandserhaltung in wissenschaftlichen Bibliotheken. Verfahren und Maßnahmen zur Rettung der vom Papierzerfall bedrohten Bibliotheksbestände. Studie der Bayerischen Staatsbibliothek im Auftrag der Deutschen Forschungsgemeinschaft (bdi-materialien 135) Berlin 1994. SCHWARTZ, Werner (Hg.): Bestandserhaltung durch Konversion: Mikroverfilmung und alternative Technologien. Beiträge zu drei Fachtagungen des EU-Projekts MICROLIB (Göttinger Bibliothekschriften 7) Göttingen 1995. UHL, Bodo: Die Verfilmung als Mittel der Bestandserhaltung. In: WEBER, Bestandser-

Rechtsvorschriften dauerhaft im Original erhalten werden muss oder wenn die Aussagekraft an konkrete überlieferungsbedingte, äußere formale Merkmale gebunden ist, die durch bildliche Konversion nicht bzw. nicht vollständig reproduziert werden können (hoher intrinsischer Wert²⁰), bleibt nur die Erhaltung (auch) des Originals, ggf. mit hohem finanziellem Aufwand. Ansonsten sind gerade bei schimmelbefallenen Unterlagen Komplettkonversion oder Teilkonversion mit Erhaltung von Beispieloriginalen grundsätzlich vorzuziehen. Angesichts der zumeist spürbar beeinträchtigten physisch-mechanischen Stabilität solcher Unterlagen, die eine Benutzung ohne vorhergehende aufwendige konservatorische oder restauratorische Behandlung (Anfaserung, Papierspalten usw.) häufig nicht erlaubt, in Anbetracht des Aufwandes für gesonderte Lagerung und regelmäßige Kontrolle sowie der Gefahr, durch keimfähige Sporen insbesondere unter ungünstigen klimatischen Bedingungen einen Wiederbewuchs in Kauf zu nehmen, und unter dem Aspekt von Arbeits- und Gesundheitsschutz, ist bei Schimmelbefall der Ersatzverfilmung (Vernichtung der Originale nach der Verfilmung und Kontrolle der Aufnahmen) im Regelfall gegenüber einer Schutzverfilmung (Aufbewahrung auch der Originale) Vorrang einzuräumen.²¹

In jedem Fall sind bei einer dauerhaften und selbst bei einer vorübergehenden (zur anschließenden Ersatzverfilmung) Übernahme schimmelbefallener Unterlagen in Archive und Bibliotheken diese ebenso wie bereits magazinierte Unterlagen, an denen bei den regelmäßig durchzuführenden, systematischen Kontrollen der Bestände Schimmelbewuchs festgestellt wird, gesondert im Magazin zu lagern, nach Möglichkeit in einem abgeschlossenen Raum, um eine Ausbreitung der Sporen auf nicht kontaminierte Bestände zu vermeiden, die Kontrolle zu erleichtern und das Magazinpersonal nicht unnötig einer latent erhöhten Sporenbelastung auszusetzen. Angesichts der Gefahren für Mensch und Material gilt bei Schimmelbefall, dass der konservatorischen und restauratorischen Behandlung dieses Schadensbildes hohe Priorität zukommt.²²

haltung (1997, Anm. 3) S. 339-351. DÖRR, Marianne/WEBER, Hartmut: Digitalisierung als Mittel der Bestandserhaltung? Abschlussbericht einer Arbeitsgruppe der Deutschen Forschungsgemeinschaft. In: Zeitschrift für Bibliothekswesen und Bibliographie 44 (1/1997) S. 55-78 (englischsprachige Fassung auch auf der Homepage der ECPA: <http://www.knaw.nl/ecpa/PUBL/weber.html>). MENNE-HARITZ, Angelika/BRÜBACH, Nils: Der intrinsische Wert von Archiv- und Bibliotheksgut. Kriterienkatalog zur bildlichen und textlichen Konversion bei der Bestandserhaltung. Ergebnisse eines DFG-Projektes (Veröffentlichungen der Archivschule Marburg 26) Marburg 1997. BANIK, Gerhard: Risiken bei der Verfilmung und Digitalisierung von Archiv- und Bibliotheksgut aus konservatorischer Sicht. In: WEBER/MEIER, Digitale Archive (Anm. 3) S. 311-324. Im Hinblick auf Massenentsäuerung vgl. BENDER, Wolfgang: Kampf dem Papierzerfall? Die Massenentsäuerung von Archivgut als ein Mittel der Bestandserhaltung. In: Der Archivar 54 (2001) S. 297-302, hier S. 301.

- 20 Z.B. seltene, zeittypische, außergewöhnliche Erscheinungsformen der Einbandtechnik, hoher künstlerischer, ästhetischer oder Seltenheitswert, Unterlagen aus einem Zeitraum, aus dem sämtliche Unterlagen aufbewahrt werden sollen; vgl. hierzu insgesamt MENNE-HARITZ/BRÜBACH, Wert (Anm. 19). Auch Art und Umfang von Schäden an Archiv- oder Bibliotheksgut selbst kommt ein intrinsischer Wert zu, z.B. als Aussage für die Verwendung bestimmter Papiersorten/-qualität in Behörden zu einer bestimmten Zeit oder für Lagerungsbedingungen des Altschriftguts in den Dienststellen, und sind insofern im Kontext der Dokumentation von Konservierungs- bzw. Restaurierungsmaßnahmen festzuhalten.
- 21 Zur Abwägung Schutz-/Ersatzverfilmung im Rahmen des Bestandserhaltungsmanagements vgl. z.B. WEBER, Integrative Bestandserhaltung (Anm. 3) Sp. 78-83.
- 22 Eine Einheitlichkeit bei der Einstufung von Art und Umfang der Schäden an Archiv- und Bibliotheksgut („Schadenskataster“) ist ein Desiderat des Bestandserhaltungsmanagement; vgl. etwa die Ausführungen von Hans-Christian Herrmann, Sächsisches Staatsministerium des Innern, auf dem Rheinischen Archivtag 2001; RAHMEN-WEYER, Adelheid: 35. Rheinischer Archivtag in Mülheim an der Ruhr. In: Der Archivar 54 (2001) S. 321-324, hier S. 322. Zum niederländischen Vorbild (Deltaplan, Kollektionserhaltungsplan) der Vortrag von Maarten W. van Boven, vom Algemeene Rijksarchief/Den Haag, auf derselben Tagung; ebd. S. 323. Betreffend die Isolierung pilzbefallener Bestände/Unterlagen vgl. z.B. HÖDL, Ingrid: Prophylaktische, konservatorische und restaura-

Unabhängig davon, ob die durch Schimmel geschädigten Archivalien bzw. Bücher im Original erhalten oder durch (Ersatz-) Verfilmung bildlich konvertiert werden sollen, ist, soweit die Stabilität des Trägermaterials dies zulässt, zunächst eine (mechanische) Trockenreinigung (Staubsauger, weiche Bürsten, Pinsel, Radierschwämme usw.) an der Reinen Werkbank mit Schutzbekleidung (u.a. Kittel, Handschuhe, Mundschutz) durchzuführen, um die Gesundheitsgefährdung beim weiteren Umgang mit dem Material zu minimieren, da selbst die Sporen nicht mehr keimfähiger Pilze noch Mykoallergosen hervorrufen können.²³ Bei Unterlagen und Büchern, die im Original erhalten werden sollen, bietet es sich an, im Zuge der Trockenreinigung zugleich auf aktiven Pilzbewuchs (keimfähige Sporen) zu testen, beispielsweise durch Wischtester, Bio-Counter oder mit Nährlösung getränkte Wattestäbchen.²⁴ Die Ergebnisse solcher Tests ermöglichen es im Folgenden, gezielt gegen aktive Pilze die erforderlichen Maßnahmen zu treffen²⁵. Zeigt sich bei der Trockenreinigung, dass sich kein keimfähiges Material auf den Unterlagen befindet, erübrigt sich eine Dekontamination. Weist der Test hingegen auf keimfähiges Material, so ist eine Teilsterilisation notwendig. Eine vollständige Sterilisation hingegen ist bei Papier weder möglich noch notwendig, zumal die Unterlagen ohnehin in nichtsterilen Magazinen aufbewahrt werden. Keimfähige Sporen aber müssen beseitigt werden, da es sonst z.B. selbst bei vorübergehenden Schwankungen der klimatischen Bedingungen zu einem sprunghaften Wachstum des Schimmels kommen kann.²⁶

torische Maßnahmen bei Pilz- und Bakterienbefall auf Archivgut. In: WEBER, Bestandserhaltung (1997, Anm. 3) S. 247-258, hier S. 251. HABERDITZL, Archivalien (Anm. 5) S. 275f. FUCHS, Schädlingsbekämpfung (Anm. 11) S. 80. KLOTZ-BERENDES, Schimmelpilzbefall (Anm. 7) S. 58.

- 23 Die Tatsache, dass auch nicht mehr keimfähige Sporen allergen wirken (vgl. z.B. HABERDITZL, Archivalien <Anm. 5> S. 265; Mykosen werden allerdings nur durch aktive Pilze ausgelöst), ist ein Argument, gegen die Auffassung (vgl. z.B. ANDERS, Gefahr <Anm. 5> S. 3), es müsse wegen der sonst unzumutbaren Gesundheitsgefährdung zunächst eine Dekontaminierung (durch Begasung oder Bestrahlung) erfolgen, bevor eine Trockenreinigung durchgeführt werden könne. Die Trockenreinigung, verbunden mit dem Aktivitätstest hat den Vorzug, dass anschließend nur Papiere mit keimfähigem Bewuchs dekontaminiert werden müssen, was zu einer deutlichen Kostensenkung führt. Die Reihenfolge: Erst Trockenreinigung, dann bei Bedarf Nassbehandlung, schlagen so auch vor: HÖDL, Maßnahmen (Anm. 22) S. 255. HABERDITZL, Archivalien (Anm. 5) S. 266f (bei sehr starken Schimmelschäden mit keimfähigem Bewuchs einer der wenigen Pilzart, die Mykosen hervorrufen können, kann ausnahmsweise vor der Trockenreinigung teilsterilisiert werden). FUCHS, Schädlingsbekämpfung (Anm. 11) S. 80f. KLOTZ-BERENDES, Schimmelpilzbefall (Anm. 7) S. 58.
- 24 Zu Wischtestern (Millipore-Tester) auf keimfähige Sporen („Monitoring“); HABERDITZL, Archivalien (Anm. 5) S. 261f. Zum Test mit Bio-Counter (Messgerät auf Bio-Luminiszenz-Basis) und zur Probe auf lebensfähige Pilze mit einem mit Nährboden imprägnierten Wattestäbchen; STEEMERS, Befall (Anm. 11) S. 42, 44. Über andere Nachweismethoden zu mikrobieller Besiedlung von Kulturgut vgl. PETERSEN, Karin: Methoden zum Nachweis mikrobieller Besiedlung von Kulturgut. In: JOHN, „Zahn der Zeit“ (Anm. 5) S. 91-97. Vgl. auch KOWALIK, Romuald: Microbideterioration of Library Materials. In: Restaurator 1980, S. 99-114; 1984, S. 61-115.
- 25 STEEMERS, Befall (Anm. 11) S. 39.
- 26 FUCHS, Schädlingsbekämpfung (Anm. 11) S. 75. Vgl. z.B. den Bericht von Ingrid Hödl aus dem Steiermärkischen Landesarchiv: Als für wenige Tage ein Depot für Ordnungsarbeiten von 14°C auf 18°C erwärmt wurde, kam es zu einem „explosionsartigen Auskeimen der Mikroorganismen“; HÖDL, Maßnahmen (Anm. 22) S. 252. „Selbst bei guten Lagerungsbedingungen kann es zu *Klimaunfällen* kommen, wie etwa Wasserschaden, Störungen der Klimaanlage oder seltener, in Extremsituationen, gewitterbedingter längerer Strom- und Anlagenausfall oder ähnliches. Keimfähige Pilze können sich unter diesen Umständen explosionsartig vermehren und erneut Unheil anrichten“; HABERDITZL, Archivalien (Anm. 5) S. 264f. Zu Entscheidungsabläufen, ob eine Schimmelpilzbekämpfung notwendig ist vgl. HABERDITZL, Archivalien (Anm. 5) S. 274-280. HÖDL, Maßnahmen (Anm. 22) S. 247-258.

3.3. Prophylaxe durch sachgerechte Lagerung (Klimakontrolle)

Um neue Schädigung des Archiv- und Bibliotheksguts zu vermeiden, gilt im Rahmen der „passiven Bekämpfung“²⁷ neben den Tests bei Neuzugängen und regelmäßigen Kontrollen der im Magazin lagernden Bestände, das besondere Augenmerk der sorgfältigen Reinigung von Archivalien und Bücher, der Sauberkeit im Magazin (regelmäßiges Wischen und Desinfizieren von Räumen und Regalen, Luftaustausch, Einsatz von Staubsaugern mit entsprechenden Filtern <Keim-, Absolutfilter>) und der Klimakontrolle bzw. dem Einsatz von Klimatechnik, d.h. die Gewährleistung eines stabilen Raumklimas mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von höchstens 50-55% und einer Temperatur von maximal 15-18°C. Mithilfe solcher Maßnahmen kann das Auskeimen der Sporen gehemmt und die Verbreitung keimfähiger Sporen eingeschränkt, deren Fortexistenz jedoch nicht unterbunden werden, sodass für die Behandlung von Archiv- und Bibliotheksgut mit aktivem Schimmelbewuchs eine Teilsterilisation unumgänglich ist²⁸.

4. Forschungsstand: Chemische und physikalische Behandlungsmethoden

Die beiden bislang gängigsten Verfahren zur Behandlung schimmelbefallener Archivalien und Bücher sind die Begasung mit Ethylenoxid und die Gammabestrahlung (mit Kobalt-60-Strahlungsquellen, Dosis ca. 10-18 Kilo-Gray). Beide Alternativen sind nicht für den Einsatz in kleineren Restaurierungswerkstätten geeignet, sondern lediglich großtechnisch durchführbar und hinsichtlich der Einflüsse auf das Archiv- und Bibliotheksgut keineswegs unbedenklich. Die Verwendung des hochexplosiven, zudem toxisch, teratogen, karzinogen und mutagen wirkenden Ethylenoxids (im Gemisch mit Kohlendioxid oder Freonen) stößt in den letzten Jahren verstärkt auf Bedenken wegen der Schädigung des Papiers infolge der Reaktivität der Substanz und wegen der Bildung von Glykol, das sich in die Cellulose einlagert und den Nährboden für einen Neubefall mit Schimmel darstellt. Zudem sind merkliche Einflüsse auf Farbstoffe nachgewiesen. Wegen der gesundheitsschädigenden Wirkungen ist der Grenzwert auf 1 ppm beschränkt und macht ein langwieriges „Auslüften“ der behandelten Stücke erforderlich²⁹. Die Gammabestrahlung erweist

27 HÄHNER, Ulrike: Bestandserhaltung an der Universitätsbibliothek Marburg. In: Bestandserhaltung (Schriften der Universitätsbibliothek Marburg 99) Marburg 2000, S. 30-83, hier v.a. S. 53-59. KLOTZ-BERENDES, Schimmelpilzbefall (Anm. 7) S. 58. NITTÉRUS, Fungi (Anm. 6) S. 36.

28 Zur terminologischen Unterscheidung: Desinfektion: eine glatte, geschlossene Oberfläche wird für eine kurze Zeit keimfrei gemacht (bei rauen Oberflächen wie Papier überhaupt nicht möglich). Sterilisation: völlige Beseitigung aller Keime, d.h. das Abtöten aller Lebewesen einschließlich der keimfähigen Teile (d.h. bei Schimmelpilzen: Vernichtung von Mycel und Sporen); FUCHS, Schädlingsbekämpfung (Anm. 11) S. 60f. Zu den klimatischen Bedingungen bei der Prophylaxe gegen Schimmelbewuchs an Papier in Bibliotheken und Archiven vgl. (in Auswahl): EWALD, Mikroorganismen (Anm. 5) S. 75-85. FUCHS, Schädlingsbekämpfung (Anm. 11) S. 77f. KLOTZ-BERENDES, Schimmelpilzbefall (Anm. 7) S. 51. NITTÉRUS, Fungi (Anm. 6) S. 36. HABERDITZL, Empfehlungen (Anm. 17) S. 122f.

29 BALLARD, Mary W./BAER, Norbert S.: Ethylen Oxide Fumigation: Results and Risk Assessment. In: Restaurator 1986, S. 143-168. MANN, Jörg: Untersuchungen zur Anwendung von Ethylenoxid und Gamma-Strahlung bei der Bekämpfung papierschädigender Pilze – ein wichtiger Schritt zur Rettung wertvoller Altbestände an Büchern der Universitätsbibliothek zu Leipzig, Diss. Leipzig 1991, S. 31-60. KÜBLER, Thomas/VOGELS, Nikolaus: Ethylenoxid-Sterilisation zur Bestandserhaltung von Archivalien. Eine ausführliche Darstellung am Beispiel des Stadtarchivs

sich angesichts der Entstehung von Radikalen als ähnlich problematisch für die Papiereigenschaften³⁰.

Neben diesen beiden Verfahren sind eine kaum mehr überschaubare Fülle alternativer chemischer Substanzen und physikalischer Methoden auf ihre Wirkung gegen papierrelevante Schimmelpilze hin erforscht und angewendet worden³¹, darunter Ethanol³², Isopropanol, Formalin, Methylbromid, Blausäure, diverse Phenolderivate und quartäre Ammoniumverbindungen³³. Bei einer Vielzahl der eingesetzten Stoffe handelt es sich um toxische Verbindungen, für eine ganze Reihe der Substanzen wurden zudem schädliche Einflüsse auf Schreib-, Farb- und Beschreibstoffe festgestellt. Nicht selten gingen die Ansätze zur Schimmelpilzbekämpfung von der zweifelhaften Annahme aus, bei der Holz- und Saatgutkonservierung bzw. Schädlingsbekämpfung in der Landwirtschaft und im Vorratsschutz angewandte Fungizide ohne weiteres auf die Behandlung von Papieren übertragen zu können³⁴. Einen interessanten alternativen Ansatz stellt der Einsatz fungizider, in flüchtiger Form wirksamer ätherischer Öle (z.B. der Pflanzenextrakt aus Citronella, Lawendelextrakt) dar, wie er derzeit v.a. durch Forscher unter Leitung einer für Desinfektion in Museen und Archiven zuständigen Gruppe im französischen Kulturministerium untersucht wird.³⁵

-
- Dresden. In: ABI-Technik 15 (1995) S. 435-437. Zur Problematik: KALDEWEY, Olaf: Ethylenoxid (ETO) – Untersuchungsergebnisse aus den USA, die Anlaß zum Nachdenken geben. In: *Restauro* 1988, S. 159. PARKER, Pest management (Anm. 5) Kapitel: "The use of fumigants for pest control". FUCHS, Schädlingsbekämpfung (Anm. 11) S. 68-71. HÖDL, Maßnahmen (Anm. 22) S. 253f. HABERDITZL, Archivalien (Anm. 5) S. 270-272. BENKE, Rainer: Mikroorganismen und Gefahrstoffe am Arbeitsplatz: Vorsorgemaßnahmen. In: JOHN, "Zahn der Zeit" (Anm. 5) S. 23-30, hier S. 23f. Keine routinemäßige Begasung mit Ethylenoxid bei Schimmelpilzbefall. In: *Archiv-Kurier*, hg. v. Landschaftsverband Rheinland/Rheinisches Archiv- und Museumsamt 9/1997, S. 1f. NITTÉRUS, Fungi (Anm. 6) S. 32f. KLOTZ-BERENDES, Schimmelpilzbefall (Anm. 7) S. 55-57. Betreffend die Einflüsse auf Farben und Beschreibstoffe vgl. FUCHS, Schädlingsbekämpfung (Anm. 11) S. 66-73. HAHN, Oliver: Chemische Schädlingsbekämpfung. Risiken für Pigmente und Farbstoffe. In: *Restauro* 1999, S. 275-279.
- 30 BORS, J./KÜHN, W./BARDON, A.: Untersuchungen zur Möglichkeit der Bekämpfung papierzerstörender Pilze durch Gammastrahlen. In: *Das Papier* 22 (1968) S. 180-185. HORÁKOVÁ, Hana/MARTINEK, František: Disinfection of Archive Documents by Ionizing. In: *Restaurator* 6 (1984) S. 205-215. MANN, Untersuchungen (Anm. 29) S. 60-74. MANN, Jörg/WILDFÜHR, Wolfgang/LANGGUTH, Helmut/TEICHERT, Eleonore: Gammastrahlen zur Schimmelbekämpfung bei Büchern. In: *Restauro* 2/1992, S. 114-119. TOMAZELLO, Maria Giomar Carneiro/WIENDL, Frederico Maximiliano: The Applicability of Gamma-Radiation to the Control of Fungi in Naturally Contaminated Paper. In: *Restaurator* 1995, S. 93-99. HABERDITZL, Archivalien (Anm. 5) S. 271. NITTÉRUS, Fungi (Anm. 6) S. 34f. GERLACH, Annette: Schimmel in der Anhaltinischen Landesbücherei in Dessau. Erfahrungen bei der Bekämpfung durch Gammastrahlen. In: *Restauro* 7/2000, S. 518-522.
- 31 Zum älteren Forschungsstand vgl. EWALD, Mikroorganismen (Anm. 5) S. 51-75. Jüngere Zusammenstellungen bei WOOD LEE, *Prevention* (Anm. 5) Kapitel: Fungicides and fumigation. VAN ISSEM, Renate: Darstellung der Mittel und Verfahren zur Schädlingsbekämpfung in Archiven, Bibliotheken und Museen. In: JOHN, „Zahn der Zeit“ (Anm. 5) S. 47-52. FUCHS, Schädlingsbekämpfung (Anm. 11) S. 60-65. NITTÉRUS, Fungi (Anm. 6) S. 31-35. Im Hinblick auf jüngere Forschungen vgl.: DEL PILAR PONCE-JIMÉNEZ, Maria/LÓPEZ-DELLAMARY TORAL, Fernando A./DELGADO FORNUÉ, Ezequiel: Antifungal protection and sizing of paper with chitosan salts and cellulose ethers. In: *Journal of the American Institute für Conservation* 41 (2002), S. 243-268.
- 32 NITTÉRUS, Ethanol (Anm. 6) S. 101-115.
- 33 Phenolderivate wie Thymol, Pentachlorphenol (PCP)/Natrium-Pentachlorphenolat, Natrium-Tetrachlorphenol, Natrium-Trichlorphenol, para-Chlor-meta-Kresol (CMC = *Preventol*), Orthophenylphenol (OPP = *Preventol O*), Salizylanilid (*Shirlan*), n-Phenylsalizylanilid, *Nipagin* (4-Hydroxy-bezoessäure-methylester), Natrium-Orthophenylphenol (*Dowicide*). Quaternäre Ammoniumsalze wie Lauryl-dimethyl-carboxymethylamid. Ferner: Natriumhypochlorit, Quecksilbersalze, organische Quecksilberverbindungen, Sublimat, Bezoessäureester, *Parabene*, Sulfurylfluorid, *Vikane*, Hexacyclohexan (*Lindan*), Ethanol, Isopropanol, Irgasan P 7, Wasserstoffperoxid, Kaliumpermanganatbleiche, Ozon, Chlor, Chlordioxid, Chloramin T (p-Toluolsulfonchloramidnatrium), Inertbegasung mit Kohlendioxid und/oder Stickstoff.
- 34 FUCHS, Schädlingsbekämpfung (Anm. 11) S. 61.
- 35 Vgl. die Abstracts von DE BILLERBECK, Gisel/ROQUES, C./FONVIEILLE, J.-L.: Präventive Behandlung der Luft in Häusern mit kulturellem Erbe durch flüchtige ätherische Öle. Evaluierung der pilzfeindlichen Wirksamkeit von

Zu den alternativen physikalischen Verfahren zählen die Anwendung von UV-Bestrahlung (unter Zugabe von Ozon, Wasserstoffperoxid), Mikrowellenstrahlung, Gefriertrocknung oder die Einwirkung von Hitze (Plasmatechnik). Eine weitere untersuchte Alternative stellt das Einsiegeln in Polyethylenfolien dar³⁶.

5. Anforderungsprofil für Substanzen zur Schimmelpilzbekämpfung

Das Anforderungsprofil an Substanzen zur Teilsterilisation von schimmelbefallenen Unterlagen lässt sich teils aus allgemeinen Grundsätzen konservatorischer und restauratorischer Arbeit³⁷, teils auf Grund von Charakteristika der Schimmelpilze wie folgt umreißen:

- (1) Die Substanz soll angesichts der Vielzahl unterschiedlicher Schimmelpilzspezies ein möglichst breites Wirkungsspektrum gegenüber den papierschädigenden Schimmelpilzen und deren Sporen aufweisen.
- (2) Die Substanz soll als Feststoff, in der Gasphase oder in geeigneten Lösungsmitteln zum Einsatz kommen, die eine spezifische Behandlung gegen Schimmelpilz und eine Kombination mit anderen Restaurierungs-/Konservierungsmaßnahmen ermöglicht, beispielsweise der (Massen-) Entsäuerung.
- (3) Die Substanz darf weder Schreib- noch Beschreibstoff schädigen.
- (4) Der Fortbestand des Kulturguts in seiner entstehungs- und gebrauchsbedingten Überlieferungsform und in seinen historischen Funktionszusammenhängen ist zu sichern.
- (5) Von der Substanz soll keine Gefährdung im Sinne des Arbeits- und Gesundheitsschutzes für Personen ausgehen, welche die Substanz anwenden bzw. im Anschluss mit den Archivalien und Büchern umgehen.
- (6) Die Applikation der Substanz soll mit möglichst geringem apparativen Aufwand durchführbar sein, um den Einsatz in kleineren Restaurierungswerkstätten zu gewährleisten.
- (7) Die Substanz soll auch für eine großtechnische Verwendung einsetzbar sein.
- (8) Die Substanz und das Lösungsmittel sollen unproblematisch zu beschaffen und kostengünstig sein (Wirtschaftlichkeit, Verhältnismäßigkeit).
- (9) Die Behandlung ist zu dokumentieren, um den Eingriff transparent und augenfällig zu machen.

ätherischem Citronella-Öl, sowie HENRY, François/LOPES, I./BENDIJLALI, C./MORTEAU, S.: Verkapselung fungizider ätherischer Öle zum Schutz von Kunstwerken. In: Schimmel, Gefahr für Mensch und Kulturgut durch Mikroorganismen (Anm. 5) S. 33f.

³⁶ KERNER-GANG, Maßnahmen (Anm. 9) S. 3-10.

³⁷ Vgl. insbesondere: Blaubeurener Empfehlungen (Anm. 3) Sp. 561f.

6. Erste Versuchsreihe: Test alternativer chemischer Behandlungsmöglichkeiten

6.1. Versuchsdurchführung

Ziel der zwischen Oktober und Dezember 2000 in der Restaurierungswerkstatt des Staatsarchivs Detmold durchgeführten ersten Versuchsreihe³⁸ war der Test alternativer chemischer Behandlungsmöglichkeiten. Zunächst verfolgt das Projekt einen neuen Ansatz, indem exemplarisch mit Clotrimazol³⁹ ein pharmazeutisch eingesetztes Breitband-Antimykotikum der Imidazol-/Azolgruppe in die Versuchsreihe aufgenommen wurde. Eingesetzt wurden die 1%ige Spraylösung, die unter dem Produktnamen „Canesten“⁴⁰ in Apotheken vertrieben wird, eine 5%ige ethanolische sowie eine 10%ige methanolische Lösung⁴¹. Ferner wurde ein Löschpapier mit der 10%igen methanolischen Clotrimazol-Lösung getränkt, getrocknet und anschließend drei Tage mit Testpapieren in eine Polyethylenfolie eingeschweißt und gepresst.

Aufgegriffen wurden in der Versuchsreihe darüber hinaus Anregungen der bereits erwähnten Studie von Mattias Nittérus, der auf die Verwendbarkeit von Vitamin-K-Derivaten durch Hemmung der am Papierabbau beteiligten Enzyme und auf ein Forschungsdefizit hinsichtlich der Anwendung von Antibiotika hinweist.⁴² In die Versuchsreihe exemplarisch einbezogen wurden das natürliche Vitamin K (Phytomenadion)⁴³ in einer 2,5%igen ethanolischen Lösung und jeweils ein typischer Repräsentant zweier Antibiotika-Gruppen mit Oxytetracyclin (aus der Gruppe der Tetracyclin-Antibiotika)⁴⁴ in einer 1%igen verdünnten essigsauren Lösung sowie Erythromycin

38 Für die Unterstützung des Projekts danke ich besonders der Leiterin des Nordrhein-Westfälischen Staatsarchivs Detmold, Frau Ltd. Stad Dr. J. Prieur-Pohl, dem Ausbildungsleiter, Herrn OStAR Dr. H. Niebuhr, sowie den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Restaurierungswerkstatt unter Leitung von Herrn M. Frankenstein. Für die Übernahme von Sachkosten und die Bereitstellung eines Trockenschrankes für die Dauer der ersten Versuchsreihe gilt mein Dank ferner Herrn Dr. N. Kühn und Herrn Dr. H. Budde vom Landschaftsverband Rheinland/Rheinisches Archiv- und Museumsamt. Für die sorgfältige Durchsicht des Manuskripts und Anregungen gilt mein Dank Frau Oberkonservatorin Dipl.-Chem. Dr. Anna Haberditzl (Landesarchivdirektion Baden-Württemberg, Institut für Erhaltung von Archiv- und Bibliotheksgut, Ludwigsburg), Herrn Dr. Albrecht Ernst (Hauptstaatsarchiv Stuttgart, auch für die stets engagierte Betreuung der Studie und die Begutachtung seitens des Lehrpersonals am Institut für Archivwissenschaft/Archivschule Marburg), Herrn Wilfried Feindt (Niedersächsisches Staatsarchiv Bückeburg), Herrn Dr. Wolfgang Bender (Nordrhein-Westfälisches Staatsarchiv Detmold), Herrn Dipl.-Chem. Dr. Joachim Rudolph (Bayer AG) und Frau Sabine Zerfaß, Fachapothekerin für Offizinpharmazie, (Bergisch Gladbach) verdanke ich intensive und konstruktive Gespräche bei Konzeption und Durchführung der Untersuchung sowie die rasche Beschaffung entlegener Fachliteratur.

39 Clotrimazol: 1-(2-Chlor-Alpha, Alpha-diphenylbenzyl)imidazol; $C_{22}H_{17}ClN_2$; relative Molmasse: 344,84; Schmelzpunkt: 147-149°C. Vgl. [Abbildung 18.3](#).

40 Canesten-Lösung/Spray (BAYER): 1%-ig: 1 g enthält gelöst in Isopropylalkohol unter Zusatz von Macrogol 400 und Propylenglycol bzw. Isopropylmyristat.

41 Die Sättigungskonzentration von Clotrimazol in Ethanol bei 25°C ist in der Literatur mit 10g/100 ml Ethanol angegeben; BÜCHEL, K.H./DRABNER, W./REGEL, E./PLEMPEL, M.: Synthesen und Eigenschaften von Clotrimazol und weiteren antimykotischen 1-Triphenylmethylimidazolen. In: *Arzneimittel-Forschung* 22, Nr. 8 (1972) S. 1260-1272, hier S. 1262. Gemessen an der Dichte von Ethanol (0,79367 g/cm³) entspricht dies 11,19% (Massenprozent). Es ist also auch eine 10%ige ethanolische Lösung herstellbar.

42 NITTÉRUS, Fungi (Anm. 6) 33f.

43 Phytomenadion: 2-Methyl-3-phytyl-1,4-naphthochinon; $C_{31}H_{46}O_2$; relative Molmasse: 450,68; Schmelzpunkt: -20°C.

44 Oxytetracyclin: 4 Beta-Dimethylamino-1,4,4a,5,5a,6,11,12a-octahydro-3,5 Beta, 6 Alpha, 10,12a Beta-hexahydroxy-6-methyl-1,11-dioxo-2-naphthacencarboxamid; $C_{22}H_{24}N_2O_9$; relative Molmasse: 460,44; Schmelzpunkt: 200°C (aus Aceton unter Zersetzen); pH 4,5-7,5 (1%ige wässrige Lösung).

(aus der Gruppe der Makrolid-Antibiotika)⁴⁵ in 5%iger Chloroformlösung. Das schlechte Löslichkeitsverhalten in gängigeren Lösungsmitteln machte die Heranziehung solcher eher ungewöhnlicher Lösungsmittel bei den Antibiotika notwendig.

Die Auswahl der vier Testpilzstämme, nämlich *Aspergillus versicolor*, *Cladosporium herbarum*, *Penicillium brevicompactum* und *Trichoderma virens* sowie die Versuchsdurchführung orientierten sich an den Standards, die das Bundesamt für Materialforschung und -prüfung (BAM) 1974-1976 bei einer Untersuchung von Substanzen zur Schimmelpilzbekämpfung im Auftrag des Niedersächsischen Staatsarchivs Bückeburg anwandte⁴⁶:

Auf Malzextrakt-Agar in Petrischalen wurden die von der Deutschen Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen (Braunschweig) gelieferten Teststämme im Trockenschrank bei 25°C vermehrt; wegen des Wachstumsoptimums bei 20°C wurden lediglich die Schalen mit *Penicillium brevicompactum* hier, wie auch in den folgenden Schritten, bei Raumtemperatur in einem verschlossenen Archivkarton unter dem Abzug gelagert⁴⁷. Nach vier Tagen war ein deutlicher Bewuchs des Nährbodens festzustellen. Es bildete(n) sich in den Schalen mit

- *Aspergillus versicolor* ein dunkelgrüner, zunehmend rötlicher Schimmelpilzbewuchs mit auffallend langen braun-schwarzen Hyphen (Abbildung 1),
- *Cladosporium herbarum* ein olivgrün-brauner, dichter Bewuchs, der etwas in die Höhe rankt (Abbildung 2),
- *Penicillium brevicompactum* dunkelgrüne Punkte bei überwiegend flachem Wachstum (Abbildung 3),
- *Trichoderma virens* eine weiß-wollige Schicht, die sich nach einigen Tagen hellgrün färbte (Abbildung 4).

An der Reinen Werkbank wurden die Pilzkulturen auf mehrere mit Malzextrakt-Agar gefüllte Petrischalen verteilt, mit Papierstreifen von 1 cm x 3 cm eines hadernhaltigen Papiers (1. Hälfte 19. Jahrhundert) und eines holzstoffhaltigen Papiers (1950-er Jahre) belegt (Abbildung 1) und die Schalen mit Deckeln im Trockenschrank bei 25°C aufgestellt (Ausnahme *Penicillium brevicompactum*: Abzug).

Nach sechs Tagen waren die Papiere stark bewachsen und besonders starke Stockflecken bei *Cladosporium herbarum* sowie *Penicillium brevicompactum* zu beobachten (Abbildungen 5-8).

45 Erythromycin: 13 Alpha-Ethyl-3 Alpha-(Alpha-L-cladinocyloxy)-6 Beta, 11 Alpha, 12 Beta-trihydroxy-2 Alpha, 4 Beta, 6,8 Alpha, 10 Beta, 12-hexamethyl-9-oxo-5 Alpha- (3,4,6 tridesoxy-3-dimethylamino-Beta-D-glycero-L-threo-hexopyranosyloxy)-13-tridecanolid; C₃₇H₆₇NO₁₃; relative Molmasse: 733,92; Schmelzpunkt: 135-140°C (aus Wasser), getrocknet bei 56°C und 1,06 kPa), nach Erstarren und erneutem Schmelzen 190-193°C.

46 Zwischenbericht „Überprüfung bekannter Behandlungsmethoden zur Abwendung von Schäden durch Pilzbefall an Akten“ vom 30. März 1976 (Vorhaben-Nr. 05 110/Land Niedersachsen; maschinenschriftlich).

47 Nach: REISS (Anm. 1) S. 34. NEUHEUSER/SCHATA (Anm. 5) Sp. 127f.

	T _{min} °C	T _{max} °C	T _{opt} °C	pH	aw
<i>Aspergillus versicolor</i>	3-5 4-5	37-40 38-40	25-30	3-8	0,75-0,95
<i>Cladosporium herbarum</i>	-7 - -5	30-32	24-25	3,1-7,7	0,85-0,98
<i>Penicillium brevicompactum</i>	-3	32	20	2-6	0,85-1,0
<i>Trichoderma virens</i>	-	-	-	-	-

Die befallenen Papiere wurden an der Reinen Werkbank von dem Malzextrakt-Agar entfernt und in sterile Petrischalen zum Trocknen unter dem Abzug bei Raumtemperatur aufgestellt.

Nach 10 Tagen Trockenzeit erfolgte die Einwirkung der Testsubstanzen, wobei je ein hadernhaltiges- und ein holzstoffhaltiges Papier 30 Minuten, 2 und 5 Stunden in die genannten Lösungen getaucht wurde. Im Falle von Canesten wurden beide Papierseiten mit einem kräftigen Sprühstoß behandelt und die Testpapiere dann noch 2 h in der Sprühlösung belassen. Nach Einwirkung der Substanzen wurden die Testpapiere jeweils 30 Minuten in einem geeigneten Lösungsmittel (destilliertes Wasser bzw. Ethanol) gespült, anschließend in neue, mit Malzextrakt-Agar gefüllte Petrischalen gelegt und wiederum mit Deckel bei 25°C im Trockenschrank aufgestellt (Ausnahme *Penicillium brevicompactum*: Abzug). Die Petrischalen wurden über 3 Wochen regelmäßig kontrolliert und die Ergebnisse protokolliert. Nach 21 Tagen ergab sich das in Tabelle 1 präsentierte Bild⁴⁸.

6.2. Ergebnisse der ersten Versuchsreihe

Die mit Phytomenadion (Abbildung 11), Oxytetracyclin und Erythromycin behandelten Testpapiere waren bereits nach vier Tagen stark bis sehr stark bewachsen und dabei zeigte sich kaum ein Unterschied zu den (unbehandelten) Blindproben.

Hinsichtlich des Einsatzes von Vitamin-K-Derivaten ist zu konstatieren, dass allenfalls einzelne Derivate antimykotische Wirkung aufweisen, das natürlich vorkommende Vitamin K (Phytomenadion) jedoch nicht. Hatte Nittérus in seinem Beitrag noch unbestimmt davon gesprochen, einzelne Derivate seien in der Lage, für den Celluloseabbau verantwortliche Enzyme zu hemmen, so liefert nunmehr die Zusammenfassung des Vortrags der Schwedinnen Ann Hallström und Jennie Arvidsson für die Schimmelpilztagung im Rahmen der MUTEC im Juni 2001 einen Hinweis, wonach Vitamin K₃ (Menadion) zur Schimmelpilzbekämpfung bei Bibliotheksgut eingesetzt wird.⁴⁹

Aus der Vielzahl an Antibiotika werden nur wenige pharmazeutisch als Antimykotika eingesetzt. Im Wesentlichen sind dies Griseofulvin, Amphotericin B, Nystatin und Natamycin, von denen Nystatin auch bereits bei der Restaurierung von Museumsgut eingesetzt wurde.⁵⁰ Die Ergebnisse der hier vorgestellten Untersuchungsreihe legen nahe, dass darüber hinaus der Einsatz von Antibiotika gegen Schimmelpilze insgesamt wohl wenig erfolgversprechend ist, wengleich in Anbetracht der Größe dieser Substanzklasse eingehende Studien notwendig wären, um zu gesicherteren Erkenntnissen zu kommen.

48 Zeigt sich nach drei Wochen kein erneuter Bewuchs, wird von der Wirksamkeit der Substanz ausgegangen; KERNER-GANG, Maßnahmen (Anm. 9) S. 14.

49 HALLSTRÖM, Ann/ARVIDSSON, Jennie: Schimmelbefallene Bücher in der Bibliothek des Skokloster Schlosses. Behandlungsstrategie und die Verwendung von Menadion als Hemmstoff. In: Schimmel, Gefahr für Mensch und Kulturgut durch Mikroorganismen (Anm. 5) S. 34-37.

50 NITTÉRUS, Fungi (Anm. 6) S. 33. MUTSCHLER, Ernst: Arzneimittelwirkungen. Lehrbuch der Pharmakologie und Toxikologie, Stuttgart 1991⁶, S. 623f.

Zu einem anderen Ergebnis führen die Tests mit Clotrimazol. Zwar zeigte sich auch bei den mit Canesten, also der 1%igen Lösung, besprühten sowie bei den zwischen mit 10%iger Clotrimazol-Lösung getränkten und getrockneten Löschpapiere gepressten Testpapieren ein rascher und starker Wiederbewuchs (Abbildungen 9, 10) und bei den mit 5%iger Clotrimazol-Lösung behandelten Testpapieren in einzelnen Petrischalen nach einer Woche schwaches Wachstum, lediglich bei *Trichoderma virens* ein stärkeres. Bei der 10%igen Clotrimazol-Lösung war aber auch nach drei Wochen noch kein Wiederbewuchs festzustellen (Abbildungen 12-14), mit einer Ausnahme einer Schale mit *Trichoderma virens* bei der fünfstündigen Behandlung eines hadernhaltigen Papiers. Diese Ausnahme dürfte auf Sporenflug zwischen Petrischalen zurückzuführen sein, zeigt sich doch, dass der Bewuchs gerade dort auftrat, wo in den benachbarten Schalen ein besonders starkes Wachstum festzustellen war. Um hier die Ergebnisse abzusichern, wurde ein weiterer Test durchgeführt, diesmal mit einer circa 13%igen (gesättigten) methanolischen Lösung von Clotrimazol. Dabei wurden vier stark mit *Trichoderma virens* befallene Testpapiere (je zwei hadern- und holzstoffhaltige Papiere) zwei Stunden eingetaucht und anschließend 30 Minuten in Methanol getaucht. Nach dem Aufbringen auf die mit Nährboden gefüllten Petrischalen zeigte sich auch nach drei Wochen überhaupt kein neuer Bewuchs (Abbildung 15). Man wird daher davon ausgehen können, dass der „Ausreißer“ bei der ersten Testreihe auf eine erneute Kontamination nach der Behandlung zurückzuführen ist.

Das seit 1973 pharmazeutisch als Antimykotikum eingesetzte Clotrimazol tötet in einer 10%igen alkoholischen Lösung bei einer Behandlungszeit von maximal 30 Minuten zuverlässig den Befall der getesteten papierrelevanten Schimmelpilzstämme ab, wobei möglicherweise auch kürzere Einwirkzeiten und geringfügig geringere Konzentrationen schon ausreichen könnten; hier sind weitere Tests notwendig. Die 10%ige Anwendung entspricht übrigens exakt der in der Humanmedizin für die einmalige Behandlung eingesetzten Dosis. Bei äußerlicher (topischer) Anwendung von Clotrimazol wurde keine Toxizität beobachtet, auf Kanzerogenität, Mutagenität oder teratogene Effekte gibt es keine Hinweise.⁵¹ Die Anwendung von Clotrimazol in der Konservierungs- und Restaurierungstechnik wäre demnach unter den Gesichtspunkten des Arbeits- und Gesundheitsschutzes als unbedenklich einzuschätzen. Zudem handelt es sich um eine vergleichsweise kostengünstige Chemikalie, sodass auch vom Wirtschaftlichkeitsstandpunkt die Verwendung von Clotrimazol erwägenswert ist. Insgesamt scheint die Klasse der Breitband-Antimykotika des Imidazol-/Azoltyps ein lohnenswertes Forschungsfeld für weitere Studien zu sein, wobei in Abwägung von Lösungseigenschaften und Wirtschaftlichkeit insbesondere Ketocanazol und Isoconazol als Alternativen zu Clotrimazol als weitere lohnenswerte Testsubstanzen in Frage kommen (vgl. Tabelle 2).

51 BÜCHEL/DRABNER/REGEL/PLEMPEL, Synthesen (Anm. 41). Bundesvereinigung deutscher Apothekerverbände, ABDA-Datenbank, Wirkstoffdossier zu Clotrimazol (Stand September 1995, mit weiterführenden Literaturhinweisen).

6.3. Wirkungsweise der Imidazol-/Azol-Antimykotika⁵²

Clotrimazol zählt zur Gruppe der Imidazol-/Azol-Antimykotika und wirkt fungistatisch, in höheren Konzentrationen fungizid. Der antimykotische Effekt basiert im Wesentlichen auf einer Hemmung der Biosynthese von Ergosterol, einem Hauptbestandteil der Zellmembran (Plasmamembran) von Pilzen, auf der Stufe der C-14 α -Demethylierung (zum Folgenden: Abbildung 16).

Begeben wir uns zum besseren Verständnis auf die Ebene der Molekularbiologie der Zelle. Biologische Zellen sind umgeben von einer so genannten Plasmamembran, bestehend aus Lipiden, d.h. v.a. aus Fettsäurederivaten und Steroiden wie beispielsweise Ergosterol in den Pilzzellen oder Cholesterol bei Säugern, einerseits sowie Proteinen andererseits. Die Plasmamembran trennt den extrazellulären Raum vom Zellinneren (Cytoplasma) und steuert wie ein „Grenzwächter“ den Ein- bzw. Austritt einzelner Stoffe über Kanäle und Pumpen (Proteine). Mittels dieser selektiven Durchlässigkeit (Permeabilität) wird ein von der Umgebung der Zelle abweichendes intrazelluläres Milieu geschaffen und aufrecht erhalten. Biologische Membranen sind flüssig und ihre Fluidität u.a. abhängig von der Art und der Zusammensetzung der Lipide. Verändert sich die molekulare Zusammensetzung, so hat dies Auswirkungen auf die Membraneigenschaften und damit auf die biochemischen Prozesse in der Zelle.

Die Imidazol-/Azol-Antimykotika wie Clotrimazol hemmen nun die Biosynthese des Ergosterols, eines unverzichtbaren Hauptbestandteils der Plasmamembran von Pilzzellen. Konkret wird die Abspaltung einer Methylgruppe als Ameisensäure an der Position C-14 der Ausgangsverbindungen Lanosterol bzw. Eburicol verhindert (Abbildung 17.1).

Das für diese Abspaltung der Methylgruppe verantwortliche Enzym, die C-14 α -Demethylase (CYP51A1), benötigt für die erforderliche dreistufige Oxidation der Methylgruppe zur Ameisensäure (Abbildung 17.2) als Sauerstoffüberträger so genanntes Cytochrom P₄₅₀. Dabei handelt es sich um ein Protein, das in seinem Zentrum eine Eisenporphyrin- oder Häm-Gruppe enthält, wie sie beispielsweise auch am Sauerstofftransport im Blut beteiligt ist. Indem nun die Imidazol-/Azol-Antimykotika die noch freie, für den Sauerstofftransport bestimmte Koordinationsstelle des Eisenkomplexes, der normalerweise eine strukturell verwandte Histidin-Seitengruppe benachbart ist, durch einen Stickstoff (Position N₃) des Imidazolrings besetzen, wird die Abspaltung der Methylgruppe verhindert und damit kein Ergosterol gebildet (Abbildungen 18.1-18.3). Stattdessen

52 Einen grundlegenden Überblick zur Wirkungsweise der Imidazol- bzw. Azol-Antimykotika bieten HARTMAN, P. G./SANGIARD, D.: Inhibitors of Ergosterol Biosynthesis as Antifungal Agents. In: *Current Pharmaceutical Design* 3/1997, S. 177-208, v.a. S. 179-185. Zum Einsatz von Enzyminhibitoren in der Restaurierungspraxis vgl. NIKOLOVA, Diana: Proteinase Inhibitors from Vegetables and their Application in Enzymatic Conservation Treatments. In: *Restaurator* 14 (1993) S. 199-216. MUTSCHLER, Arzneimittelwirkungen (Anm. 50) S. 620-623. ROTH, Hermann J./FENNER, Helmut: Pharmazeutische Chemie III. Arzneistoffe. Struktur – Bioreaktivität – Wirkungsbezogene Eigenschaften, Stuttgart – New York 1988, S. 115-120. Speziell zu Clotrimazol vgl. Bundesvereinigung deutscher Apothekerverbände, ABDA-Datenbank, Wirkstoffdossier zu Clotrimazol (Stand September 1995, mit weiterführenden Literaturhinweisen). Zu den hier kurz skizzierten biochemischen Grundlagen vgl. die Abschnitte in den einschlägigen Handbüchern von STRYER, Lubert: *Biochemie*, Heidelberg 1990⁵. ALBERTS, Bruce/BRAY, Dennis/LEWIS, Julian/RAFF, Martin/ROBERTS, Keith/WATSON, James D.: *Molekularbiologie der Zelle*, Weinheim 1986. LEHNINGER, Albert L.: *Prinzipien der Biochemie*, Berlin – New York 1987. Als kurze Einführung sei hingewiesen auf: SCHLIMME, Eckhard: *Biologische Chemie (Chemische Arbeitsbücher 2)* Heidelberg 1983.

kommt es zu einer Anreicherung von Vorstufen und zur Bildung anderer Steroide, die für die Pilzzelle nicht verwendbar sind.⁵³

Hinzu kommt noch, dass durch die Hemmung der C-14 α -Demethylase eine weitere Verbindung nicht abgebaut wird, nämlich Nicotinamidadenindinucleotidphosphat (NADPH). Die größere Verfügbarkeit dieser Verbindung in der Zelle führt zu Veränderungen in der Zusammensetzung der Fettsäuren. Es kommt infolgedessen zur verstärkten Bildung mehrfach ungesättigter Fettsäuren bzw. gesättigter Fettsäuren kürzerer Kettenlänge, welche die Zelle nicht nutzen kann und diese schädigen.

Die Hemmung der Ergosterolbiosynthese sowie die Veränderungen im Fettsäurestoffwechsel der Pilzzelle führen zu Änderungen der Zusammensetzung und damit der Eigenschaften wie Permeabilität und Fluidität der Membranen mit der Konsequenz, dass die Aufnahme essenzieller Substanzen wie Purin- und Pyrimidinvorstufen für die DNA-Synthese gehemmt wird und andererseits für RNA- und Proteinbiosynthese notwendige Substanzen wie Aminosäuren aus der Zelle austreten können. Ferner kommt es zu einer Deregulierung der Chitin-Biosynthese, einer für den Aufbau der Zellwände und die Zellteilung wesentlichen Substanz.

Höhere Konzentrationen von Imidazol-/Azol-Antimykotika in Pilzzellen hemmen zudem weitere Enzyme, die wie die C-14 α -Demethylase eine Häm-Gruppe enthalten, nämlich die Cytochrom-c-Peroxidase und die Katalase. Diese beiden Enzyme kommen in den Mitochondrien und den Peroxisomen vor, in Zellbestandteilen also, die für die Energieversorgung der Zellen zuständig sind bzw. für den Abbau von Molekülen. Infolge der Hemmung dieser Enzyme kann die Pilzzelle Zellgifte wie Peroxide nicht mehr abbauen, was zum Zelltod führt. Dieses Phänomen bezeichnet man als „Hydrogenperoxid-Autodigestion“ und ist maßgeblich für die fungizide Wirkung dieser Antimykotika verantwortlich.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, dass in höheren Konzentrationen Imidazol-/Azol-Antimykotika die Bildung von Steroiden wie Ergosterol bereits auf einer früheren Stufe, d.h. vor der Umwandlung von Lanosterol bzw. Eburicol, behindern, indem sie den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt am Beginn der Steroidsynthese hemmen, die Hydroxymethylglutaryl-CoA-Reduktase.

53 Die humane Cytochrom-P₄₅₀-abhängige Steroidsynthese wird durch Azol-Antimykotika nur geringfügig oder gar nicht beeinflusst. Man nimmt an, dass die Hemmung der Cholesterin-Biosynthese bei Säugern durch verstärkte Nutzung des Cholesterins aus der Nahrung kompensiert wird; Bundesvereinigung deutscher Apothekerverbände, ABDA-Datenbank, Wirkstoffdossier zu Clotrimazol.

7. Zweite Versuchsreihe: Veränderung der Papiereigenschaften bei der Behandlung mit einer 10%igen ethanolischen Lösung

7.1. Probenvorbereitung und künstliche Alterung

Um die Auswirkungen der Behandlung mit einer alkoholischen Clotrimazol-Lösung (10%) auf die Eigenschaften natürlich gealterter Papiere zu untersuchen, wurden der pH-Wert nach einstündiger Kaltextraktion (vgl. DIN 53 124/ISO 6588), die Bruchkraft und die Bruchkraft nach definierter Falzung (jeweils längs und quer, in N) sowie die Bruchdehnung (längs und quer in %) (beides in Anlehnung an DIN 53 112 Teil 1) an drei Testpapieren nach künstlicher Alterung (gemäß ISO 5630-3: 1986) bei 80°C ($\pm 0,5^\circ\text{C}$) und 65% ($\pm 1\%$) relativer Luftfeuchtigkeit über 12, 24 bzw. 48 Tage bestimmt⁵⁴.

Für die Versuchsreihe wurden drei Papiersorten herangezogen, mit denen 1995 das Bundesamt für Materialforschung und -prüfung (BAM) in Berlin die Bestimmungen für den Abschlussbericht zum Bückeburger Konservierungsverfahren (Mengenentsäuerung) durchgeführt hat. Dies erlaubt im Folgenden den Abgleich mit den Werten nach der Behandlung mit der alkoholischen Clotrimazol-Lösung, obwohl nicht an einen Einsatz dieser Lösung als Entsäuerungsmittel gedacht ist. Es handelt sich um folgende Testpapiere⁵⁵:

54 Die Probenvorbereitung nahm dankenswerterweise Herr Wilfried Feindt im Niedersächsischen Staatsarchiv Bückeburg am 02./03. Juli 2001 vor. In der Restaurierungswerkstatt der Niedersächsischen Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen wurden die Papiere am 06. Juli 2001, 12:00 Uhr in einen Klimaprüfschrank der Firma Heraeus Vötsch (Modell: Hc 0033) gehangen; für die Bereitstellung des Gerätes für diese Untersuchung, die Kontrolle während des 48tägigen Betriebs und die Probenentnahme (am 18. und 30. Juli, 23. August 2001) gilt mein Dank Frau Renate van Issem. Auf Vermittlung von Herrn Wilfried Feindt und mit freundlicher Förderung von Herrn Klaus Dieter Vogt, Vorstandsmitglied der Neschen AG, wurden die anschließenden Messungen selbst bei der Firma Neschen AG von Herrn Dr. Markiewicz und Herrn Hoppe im Oktober 2001 durchgeführt. Die Bestimmung von Bruchdehnung und Bruchkraft zur Mittelwertbestimmung mit je fünf Messungen an 15 mm breiten und 100 mm langen Streifen (ungefalzt sowie nach definierter Falzung in Anlehnung an die Methode Bansa/Hofer) ermittelt. Dabei werden die Probenstreifen mit der freien Einspannlänge L_0 (= Abstand der Einspannklemmen der Zugprüfmaschine) in die Zugprüfmaschine eingespannt. Die Bruchkraft (F_B in N) im Sinne der DIN 53 112 Teil 1 ist die beim Zugversuch gemessene Kraft im Augenblick des Bruchs der Probe. Die Bruchdehnung (c_B in %) ist das Verhältnis aus der Längenänderung (ΔL_B) beim Bruch der Probe und der Messlänge (freie Einspannlänge): $c_B = (\Delta L_B / L_0) * 100$. Beim Vergleich der Messwerte ist zu beachten, dass die Werte für die Bruchdehnung in der BAM-Untersuchung von 1995, bei der gemäß DIN 53 112 Teil 1 zur Mittelwertbestimmung jeweils zehn Messungen der Bruchkraft und Bruchdehnung vorgenommen wurden, mit 180 mm langen Probenstreifen (statt 100 mm bei den Messungen nach der Clotrimazol-Behandlung) gearbeitet wurde. Durch die Umrechnung in Prozent entsprechend der genannten Formel sind die Werte unmittelbar vergleichbar; FEINDT, Wilfried/RUDOLPH, Hans-Volker/SCHIEWE, Siegfried/WERTHMANN, Barbara: Papierkonservierung nach dem Bückeburger Verfahren. Anlagenvariante und naturwissenschaftliche Ergebnisse. In: Restauro 1998, S. 120-125, hier S. 123. Grundlegend zur Methode: BANSA, H.: Meßmethoden zur Bestimmung der Alterungsbeständigkeit von Papier. In: Das Papier 44 (1990) S. 481-492. Vgl. zu den Auswirkungen anderer Desinfektionsverfahren auf die Haltbarkeit von Papieren die Ergebnisse der Bundesanstalt für Materialprüfung/Biologische Materialprüfung im Auftrag des Niedersächsischen Staatsarchivs Bückeburg (Antrags-Nr. 5.1/2708 – 2709 – 2710 – 2895 – 1910 – 2915 (1979/1982, maschinenschriftlich).

55 Um Missverständnissen vorzubeugen, wurde die Nummerierung der Papiere entsprechend der BAM-Untersuchung für das Bückeburger Verfahren beibehalten. Die Untersuchung der BAM wurde anhand von insgesamt fünf Papiersorten durchgeführt (zusätzlich Papier 5 und Papier 15). Um die Zahl der Messungen überschaubar zu halten, wurde die Testreihe für die Schimmelpilzbekämpfung auf drei Papiersorten begrenzt. Aus demselben Grund wurde auch zunächst auf die Durchführung des Doppelfalttests und die Messung der Weiterreißarbeit verzichtet (Integral Bruchkraft/-dehnung, tensile energy absorption TEA).

Papier 4:	Neupapier von ca. 1985, Sort. 57050 „Pama Rex“, satiniertes Umdruck- und Schreibmaschinenpapier, holzstoffhaltig, 80 g/cm ² (saure Harzleimung).
Papier 20:	Natürlich gealtertes Papier von 1951. Zeitungsdruckpapier „Bundesanzeiger“, holzstoffhaltig, 50 g/cm ² (saure Harzleimung).
Papier 24:	Natürlich gealtertes Papier von 1936, Druck- und Schreibmaschinenpapier „Aufsichtsbuch für Städte“, holzfrei, 80 g/cm ² (saure Harzleimung).

Behandelt wurden je zwölf Prüfblätter (Format ca. DIN A4) pro Sorte jeweils 30 Minuten mit einer ethanolischen Clotrimazol-Lösung (10%).⁵⁶ Drei Blätter jeder Papiersorte wurden ohne anschließende Alterung (Werte: 0 Tage) in eine säurefreie Mappe gelegt. Während der Alterung wurden ebenfalls jeweils drei Testpapiere jeder Papiersorte nach 12, 24 bzw. 48 Tagen Alterung aus dem Klimaschrank entnommen, getrocknet und in separaten säurefreien Mappen bis zur Messung aufbewahrt. An den getrockneten Papieren waren keine Anzeichen auf Schäden durch die Behandlung, etwa Lösungsmittelränder, Vergilbung usw. erkennbar. Angesichts des Lösungsmittels (Ethanol) erwartungsgemäß war die rote Farbe auf einem Blatt von Papier 24 leicht ausgelaufen.

7.2. Messergebnisse (Tabelle 3)

pH-Wert (Abbildung 19)

Die pH-Werte nach der Clotrimazol-Behandlung liegen durchweg höher als die der unbehandelten Papiere, und zwar im Mittelwert bei Papier 4 um 0,9, bei Papier 20 um 1,4 und bei Papier 24 um 0,5 pH-Einheiten. Die erreichten Maximalwerte liegen, abhängig von dem Säuregehalt des Papiers vor der Behandlung, zwischen pH 5,1 und pH 6,8. Erwartungsgemäß werden Größenordnungen wie nach der Behandlung im Bückeburger Entsäuerungsverfahren nicht erreicht. Immerhin hebt die Behandlung mit der Clotrimazol-Lösung aber den pH-Wert messbar. Papiere, die neben der Schimmelbekämpfung auch einer Entsäuerungsbehandlung unterzogen werden sollen, müssten demzufolge in jedem Fall zunächst mit der Clotrimazol-Lösung behandelt werden und anschließend der Entsäuerung zugeführt werden.⁵⁷

⁵⁶ Auf eine eigene Messreihe mit Papierproben, die lediglich 30 Minuten mit Ethanol behandelt wurden (ohne Clotrimazol), um zwischen dem Einfluss von Wirkstoff (Clotrimazol) und Lösungsmittel (Ethanol) differenzieren zu können, wurde mit Blick auf die Zahl der anschließenden Messungen verzichtet.

⁵⁷ Zur Frage der Massenentsäuerung vgl. (in Auswahl): Die Berichte der Sektion IV „Papierzerfall als Bedrohung der historischen Überlieferung“ mit einer zusammenfassenden Darstellung der Verfahren (Bückeburger Verfahren, Battelle-Verfahren, Laminieren, Papierspalten) auf dem Deutschen Archivtag in Dresden 1994. In: Der Archivar 48 (1995) Sp. 97-112. KNACKSTEDT, Wolfgang: Entsäuerung von Archiv- und Bibliotheksgut. Ergebnisse eines nordrhein-westfälischen Versuchs mit unterschiedlichen Verfahren. In: Arbeitsblätter des Arbeitskreises Nordrhein-Westfälischer Papierrestauratoren 7 (2000) S. 10-17. FUCHS, Robert/ZEITZEM-PHILIPPS, A.: Evaluierung der beiden Massenentsäuerungsverfahren Libertec/Battelle. In: Arbeitsblätter des Arbeitskreises Nordrhein-Westfälischer Papierrestauratoren 7 (2000) S. 18-29. HÖING, Hubert: Die Konservierungsanlage im Niedersächsischen Staatsarchiv in Bückeburg. Bericht über den Probetrieb und seine Ergebnisse. In: Der Archivar 50 (1997) Sp. 71-82. FEINDT/RUDOLPH/SCHIEWE/WERTHMANN, Papierkonservierung (Anm. 54). BENDER, Wolfgang:

Bruchdehnung (Abbildungen 20.1, 20.2)

Die Werte für die Bruchdehnung (längs) liegen bei den Papieren 4 und 24 wiederum zwischen den Messergebnissen der unbehandelten Papiere und der nach dem Bückeburger Verfahren entsäuerten Papiere. Bei Papier 20 zeigt sich nach Alterung sogar ein geringfügig günstigerer Kurvenverlauf als nach der Entsäuerungsbehandlung. Für die Bruchdehnung (quer) ergeben sich Werte, die ohne und bei 12-tägiger Alterung unterhalb derjenigen für die unbehandelten Papiere liegen, bei 24 und 48 Tagen Alterung hingegen höher.

Bruchkraft (Abbildungen 21.1, 21.2)

Hinsichtlich der Bruchkraft (längs) liegen die Werte für Papier 4 noch merklich (3-7%) über denen nach der Behandlung im Bückeburger Verfahren, bei Papier 24 im Wesentlichen zwischen unbehandeltem und entsäuertem Zustand, Papier 20 zeigt mit Ausnahme des Wertes vor der Alterung einen Verlauf in der Größenordnung des unbehandelten Papiers. Bei der Bruchkraft (quer) liegen sämtliche Messwerte nach der Clotrimazol-Behandlung über denen nach der Entsäuerung entsprechend dem Bückeburger-Verfahren (durchschnittlich bei Papier 4: +4%, bei Papier 20: +29%, bei Papier 24: +19%), wobei alle drei Papiere eine signifikant geminderte Bruchkraft bei der Alterung nach 12 Tagen aufweisen.

Bruchkraft nach definierter Falzung (Abbildungen 22.1, 22.2)

Für Papier 4 wurden 1995 in der BAM-Studie keine Werte für unbehandelte bzw. nach dem Bückeburger-Verfahren behandelte Proben ermittelt; insofern fehlen hier die Vergleichsdaten. Bei dem hadernhaltigen Papier 24 zeigt sich sowohl in Längs- wie in Querrichtung ein Kurvenverlauf der dem des unbehandelten Papiers annähernd entspricht. Lediglich bei dem extrem brüchigen,

Papierzerfall (Anm. 19). Als neue Methode zur trockenen (lösungsmittelfreien) Massenentsäuerung wird am Zentrum für Bucherhaltung in Leipzig das Dolomit-Verfahren entwickelt; dabei werden Calcium-Magnesium-Carbonat (Dolomit) und Calcium-Carbonate als Entsäuerungsmittel als Aerosol in Form von staubfreien Partikeln in das Schriftgut eingebracht; ANDERS, Manfred: ZFB entwickelt Dolomit-Verfahren. In: ZFB profile 2 (März 2001) S. 4. Zum Papierrestaurierungs- und Papierkonservierungsbedarf in den staatlichen und nichtstaatlichen Archiven des Landes Nordrhein-Westfalen (Stand 1993) vgl. KIEßLING, Rickmer: Massenkonservierung und Massenrestaurierung bei Papierzerfall. Erhebungen und Ergebnisse einer Arbeitsgruppe des Westfälischen Archivamtes, der staatlichen Archivverwaltung des Landes Nordrhein-Westfalen und der Archivberatungsstelle Rheinland. In: Der Archivar 47 (1994) Sp. 615-628: Von 345 lfd. km Archivalien aus der Zeit nach 1850 sind etwa 293 lfd. km (85%) geschädigt und müssen konservatorisch behandelt werden, 43 lfd. km müssen restauriert werden. Dies entspricht nahezu allen auf industriell gefertigtem Papier entstandenen Archivalien. Zum Konservierungs- und Restaurierungsaufwand in den nordrhein-westfälischen Staatsarchiven vgl. die Aufstellungen in der Untersuchung der staatlichen Archive NRW (Arbeitsstab Aufgabenkritik/Mummert + Partner, Oktober 2000), S.17, 98-100, Aufstellungen nach Dringlichkeitsstufen: Anlagen 4.7-6 (Restaurierungsbedarf - Mengen), 5.7-1 (Restaurierungsbedarf – Aufwand) (maschinenschriftlich): Alleine für die Massenentsäuerung stehen demnach in den staatlichen Archiven des Landes Nordrhein-Westfalen 574.060 Kartons an. Zu Schadensbilanzen in Baden-Württemberg und Sachsen vgl. BRINKHUS/WEBER, Bestandserhaltung (Anm. 3) S. 374f. PLACHE, Strategien (Anm. 3) S. 10.

holzstoffhaltigen Papier des Bundesanzeigers von 1951 (Papier 20) zeigt sich für die Werte ohne, sowie nach 12 und 24 Tagen Alterung eine deutliche Schwächung der Bruchkraft nach definierter Falzung, während die Werte nach 48 Tagen Alterung für die Längsrichtung geringfügig schlechter, in Querrichtung geringfügig besser sind. Derart geschädigte Papiere bedürften freilich für eine dauerhafte Aufbewahrung ohnehin einer konservatorischen Behandlung (Entsäuerung, Papierpalten u.Ä.). Bemerkenswerterweise liegen auch bei der Behandlung nach dem Bückeburger-Verfahren die Werte für die Bruchkraft nach definierter Falzung in Querrichtung bei Papier 20 bis zum 24. Tag der Alterung unter denen für die unbehandelten Proben.

Die Messwerte für pH-Wert, Bruchdehnung und Bruchkraft zeigen, dass die Papiereigenschaften infolge der Behandlung mit der alkoholischen Clotrimazol-Lösung überwiegend positiv (gegenüber den unbehandelten Proben) beeinflusst werden, wobei die beobachteten mechanischen Effekte wohl hauptsächlich auf der Einwirkung des polaren organischen Lösungsmittels Ethanol beruhen. Die pH-Werte liegen durchweg höher, bleiben allerdings insgesamt im schwach sauren Milieu (ca. pH 5-7), die Bruchdehnung entwickelt sich in Längsrichtung ebenfalls in allen Fällen gleich oder besser als beim unbehandelten Papier, für die Querrichtung gilt dies für die beiden letzten Alterungsstufen. Mit Ausnahme der Bruchkraft (längs) bei Papier 20, die nach der Clotrimazol-Behandlung teilweise etwas geringer ist als bei den unbehandelten Papieren, sind die Messergebnisse für die Bruchkraft ansonsten (längs und quer) stets über denen der unbehandelten Proben und in vier von sechs untersuchten Proben liegen sämtliche Werte sogar noch über denen nach einer Behandlung im Bückeburger Verfahren zur Mengeneensäuerung. Hinsichtlich der Bruchkraft nach definierter Falzung zeigt sich bei Papier 24 eine ähnliche, bei Papier 20 eine ungünstigere Entwicklung im Vergleich zu den unbehandelten Papieren.

Mit Ausnahme möglicherweise der Bruchkraft nach definierter Falzung sind spezifische, signifikante Unterschiede bei der Behandlung von holzstoffhaltigen Papieren (Papiere 4 und 20) sowie hadernhaltigem Papier (Papier 24) nicht festzustellen.

An den gealterten Papieren war dem Augenschein nach ein Vergilben festzustellen, jedoch wurden hierzu keine Messwerte bestimmt, sodass ein Vergleich mit den Ergebnissen der BAM-Studie von 1995 nicht möglich ist.

8. Dritte Versuchsreihe: Schreibstoff-Fixierung und alternative Möglichkeiten zur Lösung, Dispersion oder Suspension von Clotrimazol

Clotrimazol und die meisten Antimykotika des Imidazol-/Azol-Typs sind in Wasser so gut wie unlöslich, in niederen Alkoholen (Methanol, Ethanol), Dichlormethan und einigen unpolaren Lösungsmitteln wie Aceton und Chloroform hingegen gut löslich. Von diesen kommt für die konservatorische und restauratorische Praxis, zumal in kleineren Werkstätten, nur Ethanol als ein bei Beachtung der nötigen Sicherheitsstandards in größeren Mengen einsetzbares Lösungsmittel in Betracht. Unter Wirtschaftlichkeitserwägungen kommt (mit Petrolether) vergälltes Ethanol in

Betracht; Isopropanol stellt auf Grund der darin verminderten Löslichkeit des Wirkstoffs (maximal 2,5%) keine Alternative dar.⁵⁸ Problematisch ist der Einsatz von Ethanol als Lösungsmittel im Hinblick auf einige moderne Schreib- bzw. Farbstoffe. Während Eisen-Gallus-Tinten, Tusche, Blei- und Buntstifte, schwarze und bunte Druckfarben, Fotokopien (beim elektrofotografischen Kopierverfahren) sowie Laserausdrucke beim Einsatz alkoholischer Lösungen nicht auslaufen, sodass von daher eine Anwendung der ethanolischen Lösung für Unterlagen bis zur Mitte des 19. Jahrhunderts und nach entsprechenden Vortests ggf. darüber hinaus sowie für Druckwerke generell in Betracht zu ziehen ist, verlaufen bestimmte synthetische Farbstoffe wie beispielsweise färbende Bestandteile wässriger Tintenlösungen für Füllhalter, Faser- und Tintenkugelschreiber, ölfreie Stempelfarben, Tintenstrahlausdrucke, ältere Kopier- und Hektographentinten mit anionischen und kationischen Farbstoffen in wässrigen und alkoholischen Lösungen.⁵⁹

Um den Einsatz von Clotrimazol zur Behandlung von Schimmelbewuchs auf Papier auch für modernes Schriftgut anwenden zu können, sind prinzipiell zwei Ansätze denkbar: (1) Die vorübergehende Fixierung der Farbstoffe während der Behandlung in alkoholischen Lösungen und (2) die Überführung des Wirkstoffs in eine wasserlösliche Form bzw. der Einsatz von Lösungsvermittlern, mit denen der Wirkstoff in Wasser gelöst werden kann oder wässrige Dispersionen/Suspensionen hergestellt werden können⁶⁰.

8.1. Fixierung der Farbstoffe in alkoholischer Lösung

Die ursprünglich aus der Textilindustrie stammende und für den Einsatz zur wässrigen Papierentsäuerung nach dem Bückeberger Verfahren weiterentwickelte Fixierung ionischer Farbstoffe mit einer Polymersalzsuspension aus Mesitol NBS⁶¹ und Rewin EL⁶² ist in alkoholischen Lösungen nicht möglich, da in polaren organischen Lösungsmitteln der Farbstoff-Fixiermittel-Komplex weitaus instabiler ist als in wässrigem Medium.⁶³

58 BÜCHEL/DRABNER/REGEL/PLEMPEL, Synthesen (Anm. 41) S. 1262.

59 Brederek, K./Blüher, A./Siller-Grabenstein, A.: Untersuchungen zur Fixierung von Schreibstoffen auf modernen Papieren als Voraussetzung für Restaurierungs- und Konservierungsmaßnahmen in Archiven. In: Das Papier 44 (1990) S. 137-146. BREDERECK, Karl/BLÜHER, Agnes: Die Fixierung moderner Schreibstoffe auf Papier. Möglichkeiten, praktische Aspekte und Grenzen. In: Restaura 1/1992, S. 49-56.

60 Im Hinblick auf eine Anwendung im Zusammenhang des Battelle-Verfahrens zur Massenentsäuerung müsste die Löslichkeit in dem dort eingesetzten Lösungsmittel Hexamethyldisiloxan getestet werden. Die geruchlose, farblose und ökologisch unbedenkliche, in Wasser unlösliche Flüssigkeit ist (wie Ethanol) leicht entzündlich und bildet mit Luft explosionsfähige Gemische. Hier kommt in erster Linie eine großtechnische Nutzung in Betracht. Es bedürfte in jedem Fall weiterer Prüfung, ob eine Clotrimazolbehandlung auch bei einem Mengen-/Massenverfahren in Betracht kommt, das nicht auf einer blattweisen Behandlung beruht.

61 Bayer AG: Kondensationsprodukt aus höhermolekularen aromatischen Sulfonsäuren; Nachbehandlungsmittel zur Verbesserung der Nassechtheit von Färbungen mit Säurefarbstoffen auf Polyamid.

62 Chemische Fabrik Tübingen: Kationenaktives stickstoffhaltiges Kondensationsprodukt mit Formaldehyd; Nachbehandlungsmittel zur Verbesserung der Nassechtheit von Direkt- und Reaktivfärbungen auf Cellulosefasern.

63 Zur Frage der Schreibstoff-Fixierung allgemein (in Auswahl): BREDERECK/BLÜHER, Fixierung (Anm. 59). WIMMER, Tanja/HABERDITZL, Anna: Neue Fixierverfahren im Praxistest: Wasserempfindliche Farbmittel auf einer modernen Akte. In: Restaura 7/1999, S. 532-538. Zum Einsatz des Rewin-Mesitol-Gemisches beim Bückeberger Verfahren vgl. auch: FEINDT/RUDOLPH/SCHIEWE/WERTHMANN, Papierkonservierung (Anm. 54) S. 120, 122.

Für Schriftgut bzw. Druckwerke, die nur einzelne Stellen aufweisen, an denen Schreibstoffe bei einer Behandlung in alkoholischer Lösung geschützt werden müssen, z.B. Stempel in Büchern oder einzelne An- und Unterstreichungen mit Farbstiften in Texten, bietet sich die punktuelle Verwendung des in niederen Alkoholen wie Methanol und Ethanol unlöslichen Cyclododecan an, das nach der Nassbehandlung rückstandslos sublimiert. Sofern die mit diesem Verfahren zu schützenden Bereiche selbst vom Schimmel befallen sind, bleibt zu prüfen, ob die Temperatur beim Auftrag einer Cyclododecan-Schmelze ($>58/61^{\circ}\text{C}$) bereits ausreicht, darunter befindliche aktive Schimmelpilze/-sporen abzutöten. Die Anwendung von Cyclododecan zur Scheib- bzw. Farbstoff-Fixierung scheidet aus, sofern größere Teile des Schriftguts geschützt werden müssen.⁶⁴

8.2. Überführung des Wirkstoffs in eine wasserlösliche Form – Einsatz von Lösungsvermittlern

Um einen (nahezu) wasserunlöslichen Wirkstoff wie Clotrimazol in wässrige Lösung zu bringen bzw. wässrige Dispersionen/Suspensionen herzustellen, sind grundsätzlich vier Vorgehensweisen gängig, mit denen möglicherweise Änderungen der biologischen Aktivität des Wirkstoffes einhergehen können:

1. Überführung des Wirkstoffs in eine wasserlösliche Molekülform, z.B. Überführung in das Hydrochlorid oder Natriumdihydrogenphosphat
Auffallend ist, dass sich in der Literatur kein Hinweis auf Einsatz, Eigenschaften und Wirkung solcher strukturell veränderten Clotrimazol-Moleküle finden, während mit intensiven Forschungsprojekten aufwendige Methoden geprüft werden, Imidazol-Antimykotika wasserlöslich zu machen (vgl. 2.). Insofern ist dieser Ansatz, der wegen des apparativen Aufwands für die Herstellung der Molekülvarianten im Rahmen dieser Studie nicht weiter verfolgt werden konnte, vermutlich wenig erfolgversprechend.
2. Komplexierung, z.B. mittels Cyclodextrinen⁶⁵
An wasserlöslichen Einschlusskomplexen von Antimykotika des Imidazoltyps in Cyclodextrinen zum pharmazeutischen Einsatz in Kaugummis bei der Behandlung von Pilzerkrankungen in der Mundhöhle forschen seit einigen Jahren insbesondere dänische Arbeitsgruppen. Bemerkenswert sind die dabei beobachteten Übersättigungsphänomene solcher Einschluss-Komplexverbindungen: Ungeachtet einer geringen Löslichkeitsrate der synthetisch herge-

64 BANDOW, Cornelia: Cyclododecan in der Papierrestaurierung. Fixierung von wasserlöslichen Farben vor der Nassbehandlung. In: *Restaura* 5/1999, S. 326-329.

65 Bei den Cyclodextrinen handelt es sich um sechs bis acht hohlzylinderförmig α -1,4-glykosidisch verbundene Glucoseeinheiten mit einem Außendurchmesser von 1,4–1,7 nm, die mehr oder weniger wasserlöslich sind: α -Cyclodextrin: 15 g/100ml Wasser; β -Cyclodextrin: 1,9 g/100 ml Wasser (Hydroxypropyl-Derivate haben eine höhere Wasserlöslichkeit); γ -Cyclodextrin: 23 g/100 ml Wasser; STRICKER, Herbert (Hg.): Martin/Swarbrick/Cammarata: *Physikalische Pharmazie. Pharmazeutisch angewandte physikalisch-chemische Grundlagen*, Stuttgart ³1987, S. 144. HUNNIUS, *Pharmazeutisches Wörterbuch*. Studienausgabe, Berlin – New York 1993, S. 388f mit Abbildung.

stellten, kristallinen Komplexe bewirkt die Übersättigung eine deutlich höhere biologische Verfügbarkeit und mithin eine erhöhte antimykotische Wirkung als sie Clotrimazol selbst bzw. eine rein physikalische Mischung von Clotrimazol und Cyclodextrinen besitzen. Die Übersättigung ist zugleich dafür verantwortlich, dass diese wasserlöslichen Komplexe auf menschliche Testzellen und Erythrozyten (rote Blutkörperchen) toxisch wirken.⁶⁶ Damit würde unter dem Gesichtspunkt des Arbeits- und Gesundheitsschutzes bei der Restaurierung ein wesentlicher Vorzug des Einsatzes von Clotrimazol wegfallen. Dennoch könnten die Untersuchungen der dänischen Arbeitsgruppen durchaus anregend für eine Lösung des Problems der Wasserlöslichkeit von Clotrimazol im großtechnischen Einsatz sein. Die Herstellung der entsprechenden Verbindungen und die Tests auf die antimykotische Wirksamkeit sind nur mit einigem apparativem Aufwand in Labors durchzuführen und waren im Rahmen dieser Arbeit nicht zu leisten.

3. Zugabe hydrotroper Cosolventien, z.B. Polyethylenglykole (PEG = Macrogole)⁶⁷

Ein Test mit Macrogol 400 ergab bei der Zugabe von Wasser unter Erwärmung (PEG sind hygroskopisch) eine Ausflockung des Clotrimazols, sodass sich keine Lösung oder Dispersion/Suspension bildete.

4. Solubilisierung/mizellare Lösungsvermittlung durch Einsatz von Tensiden, z.B. Polysorbate = Tweens®

Getestet wurde die farblose, klare, viskose Flüssigkeit Polysorbat 20/Tween® 20⁶⁸: Clotrimazol und Polysorbat 20/Tween® 20 werden zu einer viskosen, milchig weißen Masse (Salbenkonsistenz) verrührt und anschließend (demineralisiertes) Wasser zugegeben. Nach kräftigem Rühren bildet sich eine milchig trübe, dünnflüssige Suspension, in der Clotrimazol-Polysorbat/Tween in Schwebelage gehalten wird⁶⁹. Um das allmähliche Ausfällen des Clotrimazols zu unterbinden, sollte die Lösung durch Rühren in Bewegung gehalten werden. Der pH-Wert der Emulsion liegt bei pH 6-7 (Lakmestest). Beim Einwirken der Emulsion auf Testpapiere bewirkt das Tensid Polysorbat 20/Tween® 20 die rasche und gleichmäßige Durchdringung des Papiers mit der Lösung und damit dem Wirkstoff (Clotrimazol), wie dies etwa auch bei der Beschichtung fotografischer Papiere mithilfe von Polysorbat 20/Tween® 20 genutzt

66 Vgl. PEDERSEN, Morten/JACOBSEN, Jette/BJERREGAARDA, Simon u.a.: A genuine clotrimazole α -cyclodextrin inclusion complex-isolation, antimycotic activity, toxicity and an unusual dissolution rate. In: *International Journal of Pharmaceutics* 176 (1998) S. 121-131 = <http://hjem.get2net.dk/bjerregaard/IJP176.pdf>. Cyclodextrin inclusion complexes of antimycotics. In: *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 48 (1999) 217-224 = <http://hjem.get2net.dk/bjerregaard/EJPB48.pdf>.

67 Es handelt sich bei den Polyethylenglykolen um Polykondensationsprodukte des Ethylenoxids; BAUER, Kurt H./FRÖMMING, Karl-Heinz/FÜHRER, Claus: *Pharmazeutische Technologie*, Stuttgart – New York ²1989, S. 161-163. HUNNIUS, *Wörterbuch* (Anm. 65) S. 1125.

68 Polysorbat 20/Tween® 20, ein anionisches Tensid, entsteht durch die Umsetzung von 1 mol Sorbitanfettsäureester mit 20 mol Ethylenoxid. Die Substanz ist löslich in Wasser (100g/l bei 25°C) und Ethanol, hingegen unlöslich in Pflanzen- und Mineralölen; Preis: 100 ml = ca. 3,30-3,50 Euro, 5 l = ca. 65 Euro. Mit steigendem Anteil Ethylenoxid nimmt die Viskosität der Polysorbate zu; bei Polysorbat 80 (Tween® 80) handelt es sich bereits um eine hellgelbe, stärker viskose Flüssigkeit, die bei Wasserzugabe erhärtet und nurmehr eine geringe Wasserlöslichkeit aufweist; vgl. BAUER/FRÖMMING/FÜHRER, *Technologie* (Anm. 67) S. 164f, u.a. mit der Strukturformel von Polysorbat 20/Tween® 20.

69 Für die Herstellung einer 10%igen Clotrimazol-Lösung werden Clotrimazol : Polysorbat 20/Tween® 20 : destilliertem Wasser im Verhältnis 10 : 10 : 80 (Massenprozent) eingesetzt.

wird.⁷⁰ Auf Grund der Löslichkeit von Polysorbat 20/Tween® 20 in Wasser kann nach Ablauf der Einwirkzeit des Clotrimazols das Tensid mit einem Überschuss an (warmem) Wasser aus dem Papier gewaschen werden (Tauchbad bzw. Saugtisch). Mithilfe von Polysorbat 20/Tween® 20 ist also eine Nassbehandlung in wässriger Lösung mit Clotrimazols möglich.

8.3. Schreibstoff-Fixierung beim Arbeiten mit Polysorbat 20/Tween® 20

Um die Wirkungen einer 10%igen Clotrimazol-Suspension (Clotrimazol : Polysorbat 20/Tween® 20 : Wasser = 10 : 10 : 80 Massenprozent) auf Schreibstoffe zu prüfen, wurden Teststreifen von folgenden sieben unterschiedlich beschriebenen Papieren aus kassiertem Schriftgut behandelt:

- (A) Eisen-Gallus-Tinte (1842)
- (B) Tusche/Tinte, Druckerschwärze, rote Tinte (1936)
- (C) Tusche/Tinte, blauer Buntstift (1936)
- (D) Zwei unterschiedliche Tinten, Bleistift (1935)
- (E) Stempel (violett) und violetter Buntstift (1950)
- (F) Durchschlag (mit Kohlepapier) (1950)
- (G) Ältere Nasskopie (1970er Jahre)

Jeweils Proben derselben Seite bzw. desselben Dokuments wurden wie folgt behandelt:

- (1) 10%ige Clotrimazol-Suspension (30 min), anschließende Spülung in Wasser (15 min)
- (2) Fixierbad (Rewin-Mesitol-Gemisch, 10 min), dann wie (1)
- (3) Tränkung in Wasser (30 min)
- (4) Fixierbad (Rewin-Mesitol-Gemisch, 10 min), dann wie (3)

Bei der roten Tinte (Probenpapier 2) zeigte sich im Fixierbad nach Behandlungsmethode (2) und (4) ein leichtes Ausbluten, doch lief die Tinte dann im Vergleich zu den Proben (1) und (3) im folgenden wässrigen Bad nicht so stark aus. Bei der roten Tinte und dem violetten Buntstift (Probenpapier E) bewirkte das Tensid in der Suspension ein merkliches Durchschlagen der Farbe auf die rückwärtige Blattseite⁷¹. Ansonsten sind selbst ohne Einsatz von Fixiermitteln keine Veränderungen der Schreibstoffe gegenüber der Behandlung in wässriger Lösung zu erkennen (Abbildungen 23.1, 23.2).

Derzeit wird bei der Neschen AG in Anlehnung an die erste Versuchsreihe die biologische Aktivität (fungizide Wirkung) der hier vorgeschlagenen Suspension aus Wirkstoff, Tween® 20 und Wasser hinsichtlich der erforderlichen Clotrimazol-Konzentration sowie der Mindestdauer bei der Einwirkzeit getestet. Gegenstand der Prüfung ist vorrangig der Einsatz von Wirkstoff und Tensid

⁷⁰ Vgl. zum Einsatz von Tween® 20 in der „handcoated photography“: www.dmuenzberg.de/tween20.htm. und www.dmuenzberg.de/ziatypie.htm.

⁷¹ Ein zu starkes Durchschlagen von Schreibstoffen ist insbesondere bei einer späteren Verfilmung störend, jedoch wird hier davon ausgegangen, dass eine Verfilmung schimmelbefallener Unterlagen im Regelfall als Ersatzverfilmung nach Trockenreinigung jedoch ohne Nassbehandlung (bzw. Begasung/Bestrahlung usw.) erfolgt; vgl. Kapitel 3.2.

in Kombination mit der Fixiermittellösung oder dem Entsäuerungsbad im Bückeburger Einzelblattverfahren. Ziel ist eine (fakultative) Kombination der Pilzbekämpfung in wässrigem Medium mit diesem Entsäuerungsverfahren. Geplant ist, die weiteren erforderlichen Prüfungen vor dem möglichen großtechnischen Einsatz bei der Papiertechnischen Stiftung (PTS) als unabhängiger Stelle durchführen zu lassen.

9. Hinweise zur Applikation

Die hier vorgeschlagene Methode der Teilsterilisation von Papieren mit aktivem (keimfähigem) Schimmelbewuchs durch Einwirkung einer ethanolischen Lösung bzw. einer tensidhaltigen wässrigen Suspension von Clotrimazol (bzw. anderer Azol-/Imidazol-Antimykotika) eignet sich in erster Linie als Einzelblattverfahren, sei es großtechnisch bei einer Mengenbehandlung oder auch in kleineren Restaurierungswerkstätten. Dabei werden die Blätter nach der Trockenreinigung an der Reinen Werkbank (Schutzbekleidung!) zwischen Sieben oder Siebgewebe stabilisiert in die Wirkstoff-Lösung bzw. -Suspension getaucht. Bei der Behandlung mit der wässrigen Suspension ist ggf. ein vorheriges Fixierbad und in jedem Fall ein anschließendes Spülen mit einem Wasserüberschuss notwendig. Sofern die Papiere auch auf andere Weise konservatorisch oder restauratorisch behandelt werden sollen (z.B. Entsäuerung, Nachleimung, Fehlstellenergänzung, Einbetten in Japanpapier usw.) sind solche Schritte sinnvoll erst im Anschluss an die Teilsterilisation durchzuführen. Schließlich werden die Blätter getrocknet und gepresst.⁷²

Der Einsatz des leicht entzündlichen Ethanol in größeren Mengen bei den Tauchbädern erfordert die Einhaltung strenger Sicherheitsstandards (z.B. Arbeiten unter Kühlung des Tauchbades; Abzug, Schutzbekleidung). Für das Tensid Polysorbat 20/Tween® 20 entfällt nach den Sicherheitsdatenblättern eine Einstufung nach Gefährlichkeitsmerkmalen. Der Umgang mit Clotrimazol ist bei Einhaltung der üblichen Schutzvorschriften (Kittel, Handschuhe) unbedenklich. Der Wirkstoff ist, zumal angesichts der Behandlungskonzentrationen, bei Kontakt mit der Haut weder toxisch, noch gibt es Hinweise auf gesundheitsgefährdende Effekte.

10. Fazit

In ihrer Einführung zu den „Blaubeurener Empfehlungen“ zur Konservierung und Restaurierung von Archiv- und Bibliotheksgut konstatieren Hartmut Weber und Gerd Brinkhus: „Gefährdetes Archiv- und Bibliotheksgut zu erhalten, ist eine Herausforderung nicht nur an die Restauratoren, die mit ihrem Können und dem Geschick ihrer Hände Kulturgut instandsetzen. Die Herausforderung richtet sich auch an die Naturwissenschaften, ohne deren Mithilfe Fortschritte in einer fach-

⁷² Vgl. in Anlehnung an HÖDL, Maßnahmen (Anm. 22) S. 255f.

gerechten und wirkungsvollen Behandlung von Alterungsschäden nicht möglich wäre. Nicht zuletzt ist aber der Fachmann, der Archivar oder Bibliothekar, gefordert.⁷³ Diese Studie versteht sich als Plädoyer im Dialog von Restaurierungspraxis, naturwissenschaftlicher Forschung und archivischen Interessen für eine weitere Erforschung des Einsatzes pharmazeutisch genutzter Antimykotika bei der Bekämpfung papierrelevanter Schimmelpilze. Insofern stehen die begrenzten Versuchsreihen am Beginn eines bislang durchaus viel versprechenden Ansatzes. Insbesondere die Antimykotika des Imidazol-/Azoltyps bilden eine bislang für die Papierrestaurierung unbeachtete Substanzgruppe, die neue Wege und Forschungsfelder für das ungelöste Problem der materialschonenden und für den Menschen unbedenklichen Behandlung schimmelbefallener Papiere in Archiven und Bibliotheken eröffnet.

Das vergleichsweise kostengünstige Clotrimazol tötet in einer 10%igen alkoholischen Lösung bei einer Behandlungszeit von maximal 30 Minuten aktiven Befall ausgewählter Testpilzstämme (*Aspergillus versicolor*, *Cladosporium herbarum*, *Penicillium brevicompactum*, *Trichoderma virens*) zuverlässig ab. Der Einsatz des Wirkstoffes ist aus der Perspektive des Gesundheits- und Arbeitsschutzes sowohl für das Personal in den Restaurierungswerkstätten bei Einhaltung der üblichen Sicherheitsstandards wie auch bei späterer Benutzung der behandelten Schriftstücke und Druckwerke als unbedenklich einzustufen. Sofern mit Ethanol als Lösungsmittel gearbeitet wird, sind insbesondere auf Grund der leichten Entzündlichkeit des Lösungsmittels entsprechende Sicherheitsvorkehrungen zu treffen (Abzug, Kühlung des Tauchbades).

Die Prüfung von pH-Wert, Bruchdehnung und Bruchkraft nach einer Behandlung in 10%iger ethanolischer Clotrimazol-Lösung (30 Minuten) an drei Testpapieren ergab eine gegenüber den unbehandelten Proben überwiegend positive Beeinflussung der Papiereigenschaften. Eine Ausnahme stellen nur die Werte für die Bruchkraft nach definierter Falzung an einem stark sauren Papier dar, das bei einer dauerhaften Aufbewahrung ohnehin durch Entsäuerung und Nachleimung oder Papierspaltung stabilisiert werden müsste.

Der Einsatz von Alkoholen als Lösungsmitteln ist im Hinblick auf die Fixierung moderner Schreibstoffe, wie sie insbesondere seit der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts zunehmend in Gebrauch kamen, für jüngeres Schriftgut zuweilen ungeeignet. Handelt es sich um nur wenige Stellen, an denen ein Schreibstoff fixiert werden muss, so bietet sich die Anwendung einer Cyclododecan-Schmelze an. Enthalten weite Bereich des Schriftguts in alkoholischer Lösung schwer zu fixierende Tinten, bietet der Einsatz von Tensiden wie Polysorbat 20/Tween® 20 als Lösungsvermittler eine Alternative, wässrige Suspensionen des Wirkstoffs einzusetzen, in denen die Fixierung mittels des Mesitol-Rewin-Gemisches wie beim Bückeburger Verfahren möglich ist. Bei der Behandlung in wässriger Suspension ist damit zu rechnen, dass einzelne Farben, die angelöst werden, infolge der raschen Durchdringung des Papiers mit der tensidhaltigen Suspension etwas auf die Blattrückseite durchschlagen. Die biologische Wirksamkeit der hier vorgeschlagenen Suspension bei der Pilzbekämpfung sowie deren großtechnischer Einsatz in Kombination mit dem Fixiermittel bzw. der Entsäuerungslösung beim Bückeburger Entsäuerungsverfahren

73 Blaubeurener Empfehlungen (Anm. 3) Sp. 557.

ren wird derzeit im Auftrag der Neschen AG bei der Papiertechnischen Stiftung (Heidenau) geprüft.

Priorität besitzt ungeachtet der Entwicklung von Verfahren zur Teilsterilisation schimmelbefallener Papiere die Prophylaxe. Das wirtschaftlichste Bestandserhaltungskonzept ist stets die Schadensvermeidung. Sie beginnt bei „Schimmel“ mit den Lagerungsbedingungen des (Alt-) Schriftguts in den anbieterpflichtigen Stellen sowie der Sensibilisierung des Registraturpersonals für Notfallvorsorge und Sofortmaßnahmen, erstreckt sich über die Abwägung von Archivwert und Aufwand für die Erhaltung bei Bewertung und Übernahme von Unterlagen bis hin zur sachgemäßen Lagerung in regelmäßig gereinigten und desinfizierten Magazinen unter kontrollierten und konstanten klimatischen Bedingungen. Mit Rücksicht auf die gesundheitlichen Risiken, die rasche Ausbreitung und fortschreitende Objektschädigung bei aktivem Schimmelbefall sind betroffene Bestände bzw. Bestandteile, auch in Verdachtsfällen, bis zur restauratorischen Behandlung nach Möglichkeit in einem gesonderten Magazinraum unterzubringen.

Unter der Voraussetzung, dass die Tests mit der wässrigen Suspension von Clotrimazol (unter Lösungsvermittlung eines Tensids wie Tween® 20) erfolgreich verlaufen, d.h. diese Suspension fungizid gegen die papierrelevanten Teststämme wirkt, ergibt sich für den Umgang mit Schimmelbefall an Archivgut (Papier) die im Folgenden schlagwortartig formulierte Handreichung für die Praxis:

Umgang mit Schimmelpilzbefall an Papier

Schadensvermeidung

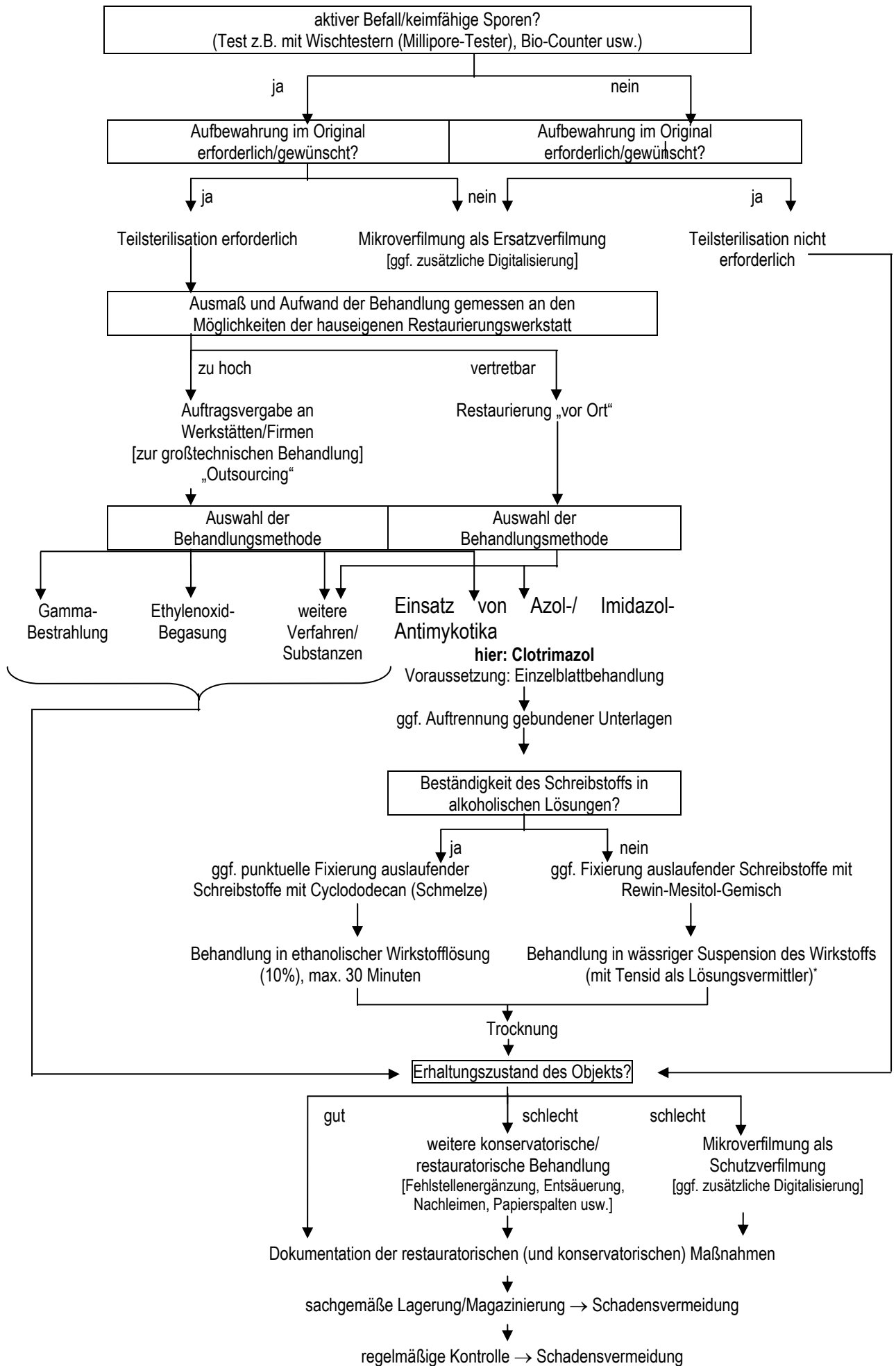
- vorarchivischer Bereich: Beratung von abgabepflichtigen Stellen bei der (Alt-) Schriftgutverwaltung auch im Hinblick auf „sachgemäße Lagerung“
- Bewertung/Übernahme: angemessene Berücksichtigung von Problemen der Bestandserhaltung: Abwägung zwischen Archivwert und Erhaltungsaufwand
- Magazinierung, v.a. regelmäßige Reinigung und Desinfektion der Räume und Regale, Klimatisierung (konstantes Raumklima: 50-55% relative Luftfeuchtigkeit, 15-18°C), Archivschachteln mit Luftschlitzen, regelmäßige Kontrolle
- bei akuten Wasserschäden: Schockgefrieren im Kühlhaus, später Gefriertrocknung

Schadensbegrenzung

- Schadenserhebung und -klassifikation: Feststellung von Art und Umfang der Schadensbilder (Aufbau und Fortschreibung eines „Schadenskatasters“). Auf dieser Grundlage:
- „Priorisierung“ anstehender Maßnahmen zur Bestandserhaltung
 hier: Hohe Priorität bei Schimmelbefall angesichts der Gesundheitsgefährdung für Mitarbeiter/innen und Benutzer/innen und der fortschreitenden, sich ausbreitenden Materialschädigung
 - ⇒ unverzügliche Meldung (auch in Verdachtsfällen) durch das Archivpersonal an die Referentin/den Referenten für Bestandserhaltung
 - ⇒ sofortige und umfassende Separierung des betroffenen Archivguts im Magazin (Schutzkleidung, Mundschutz!)

Schadensbehebung

- [Nach Bewertung/Übernahme:] Trockenreinigung an der Reinen Werkbank: auch nicht mehr aktive Sporen müssen wegen der mykoallergen Wirkung entfernt werden; selbst vor einer anschließenden Verfilmung sollte der Beschreibstoff trocken gereinigt werden, um die Gesundheitsgefährdung beim Umgang mit dem Material zu senken und die Aufnahmequalität zu erhöhen
- Entscheidung über weitere restauratorische Maßnahmen:



* Soweit die ausstehenden Tests mit der Suspension erfolgreich verlaufen.

Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen

- Abbildung 1: *Aspergillus versicolor* auf Malzextrakt-Agar mit Testpapieren
- Abbildung 2: *Cladosporium herbarum* auf Malzextrakt-Agar
- Abbildung 3: *Penicillium brevicompactum* auf Malzextrakt-Agar
- Abbildung 4: *Trichoderma virens* (gealtert) auf Malzextrakt-Agar
- Abbildung 5: Stockflecken von *Aspergillus versicolor*
- Abbildung 6: Stockflecken von *Cladosporium herbarum*
- Abbildung 7: Stockflecken von *Penicillium brevicompactum*
- Abbildung 8: Papierbewuchs mit *Trichoderma virens*
- Abbildung 9: Wiederbewuchs mit *Aspergillus versicolor* auf Malzextrakt-Agar nach Behandlung mit Clotrimazol (Löschpapiervariante)
- Abbildung 10: Wiederbewuchs mit *Cladosporium herbarum* auf Malzextrakt-Agar nach Behandlung mit „Canesten“
- Abbildung 11: Wiederbewuchs mit *Penicillium brevicompactum* auf Malzextrakt-Agar nach Behandlung mit Phytomenadion (1/2 h, 5 %)
- Abbildung 12: Behandelter Befall mit *Aspergillus versicolor* auf Malzextrakt-Agar, 10% Clotrimazol (Methanol) nach 21 Tagen
- Abbildung 13: Behandelter Befall mit *Cladosporium herbarum* auf Malzextrakt-Agar, 10% Clotrimazol (Methanol) nach 21 Tagen
- Abbildung 14: Behandelter Befall mit *Penicillium brevicompactum* auf Malzextrakt-Agar, 10% Clotrimazol (Methanol) nach 21 Tagen
- Abbildung 15: Behandelter Befall mit *Trichoderma virens* auf Malzextrakt-Agar, 13% Clotrimazol (Methanol) nach 21 Tagen (Nachttest)
- Abbildung 16: Fungistatische und fungizide Wirkung von Imidazol- bzw. Azol-Antimykotika (z.B. Clotrimazol)
- Abbildung 17.1: Hauptschritte der Ergosterol-Biosynthese in Pilzen
- Abbildung 17.2: CYP51A1 katalysierte Demethylierung von Lanosterol an der Position C-14
- Abbildung 18.1: Dreidimensionale Struktur eines Cytochroms
- Abbildung 18.2: Eisenporphyrin-/Hämgruppe
- Abbildung 18.3: Strukturelle Verwandtschaft von Histidin und Clotrimazol (Imidazolringe)
- Abbildung 19: pH-Wert
- Abbildung 20.1: Bruchdehnung (längs) in %
- Abbildung 20.2: Bruchdehnung (quer) in %
- Abbildung 21.1: Bruchkraft (längs) in N
- Abbildung 21.2: Bruchkraft (quer) in N
- Abbildung 22.1: Bruchkraft nach definierter Falzung (längs) in N
- Abbildung 22.2: Bruchkraft nach definierter Falzung (quer) in N
- Abbildung 23.1: Einfluss von Clotrimazol/Tween® 20/Wasser bzw. ausschließlich Wasser auf verschiedene Schreibstoffe (I)
- Abbildung 23.2: Einfluss von Clotrimazol/Tween® 20/Wasser bzw. ausschließlich Wasser auf verschiedene Schreibstoffe (II)
- Tabelle 1: Ergebnis der ersten Versuchreihe nach 21 Tagen
- Tabelle 2: Antimykotika des Imidazol- und Azoltyps (Auswahl)
- Tabelle 3: Prüfungsergebnisse: Änderung der Papiereigenschaften bei der Behandlung mit einer 10%igen ethanolischen Clotrimazol-Lösung

Abbildung 1:

Aspergillus versicolor
auf Malzextrakt-Agar
mit Testpapieren

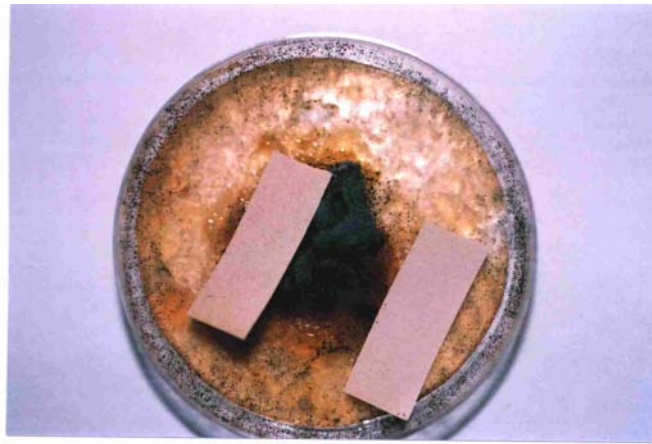


Abbildung 2:

Cladosporium herbarum
auf Malzextrakt-Agar

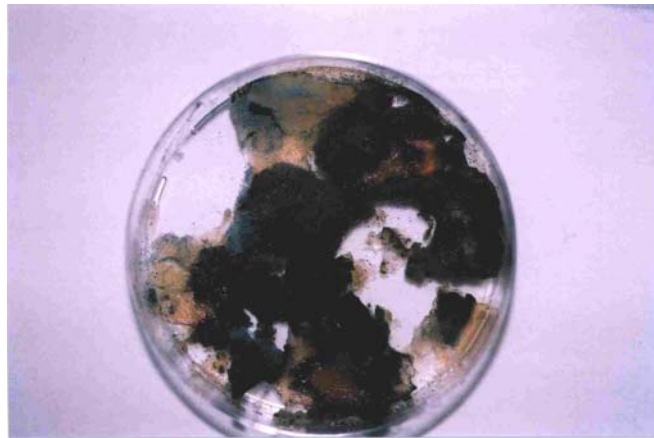


Abbildung 3:

Penicillium brevicompactum
auf Malzextrakt-Agar

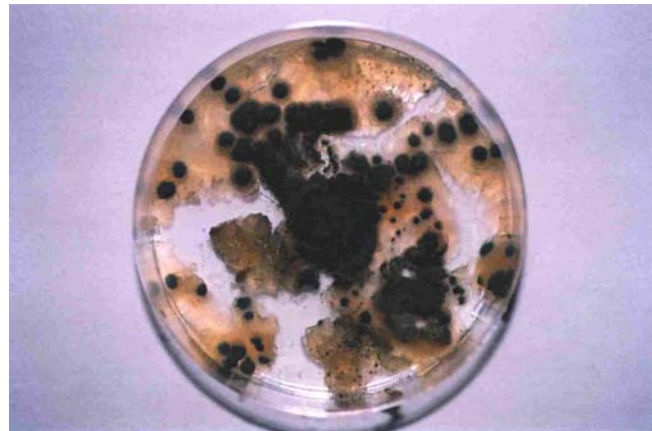


Abbildung 4:

Trichoderma virens (gealtert)
auf Malzextrakt-Agar

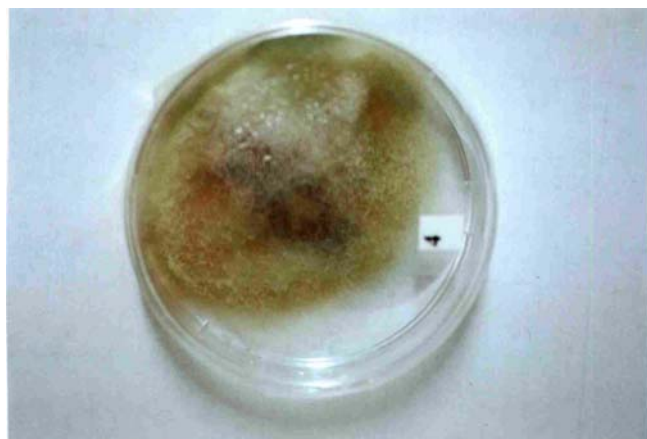


Abbildung 5:

Stockflecken von
Aspergillus versicolor



Abbildung 6:

Stockflecken von
Cladosporium herbarum



Abbildung 7:

Stockflecken von
Penicillium brevicompactum



Abbildung 8:

Papierbewuchs mit
Trichoderma virens



Abbildung 9:

Wiederbewuchs mit
Aspergillus versicolor
auf Malzextrakt-Agar
nach Behandlung
mit Clotrimazol/Löschpapier

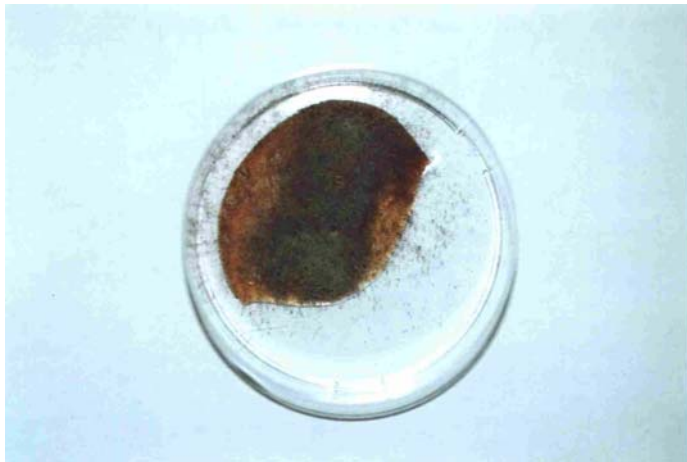


Abbildung 10:

Wiederbewuchs mit
Cladosporium herbarum
auf Malzextrakt-Agar
nach Behandlung
mit „Canesten“



Abbildung 11:

Wiederbewuchs mit
Penicillium brevicompactum
auf Malzextrakt-Agar
nach Behandlung mit
Phytomenadion (½ h , 5%)

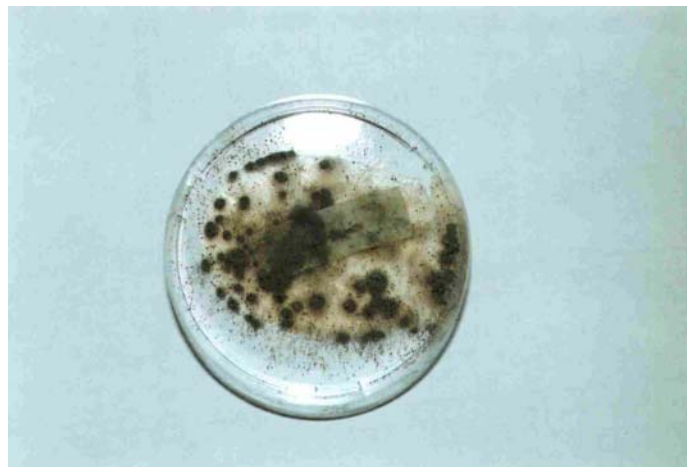


Abbildung 12:

Behandelter Befall mit
Aspergillus versicolor
auf Malzextrakt-Agar,
10% Clotrimazol (Methanol)
nach 21 Tagen

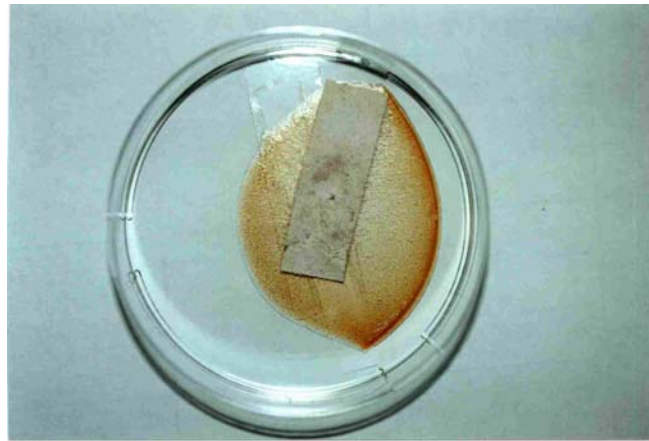


Abbildung 13:

Behandelter Befall mit
Cladosporium herbarum
auf Malzextrakt-Agar,
10% Clotrimazol (Methanol)
nach 21 Tagen

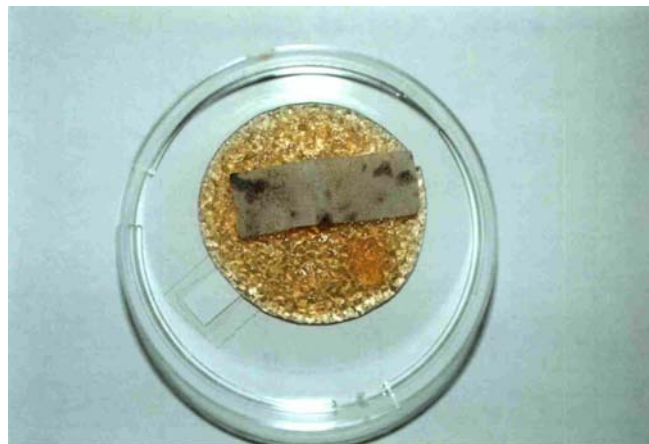


Abbildung 14:

Behandelter Befall mit
Penicillium brevicompactum
auf Malzextrakt-Agar,
10% Clotrimazol (Methanol)
nach 21 Tagen

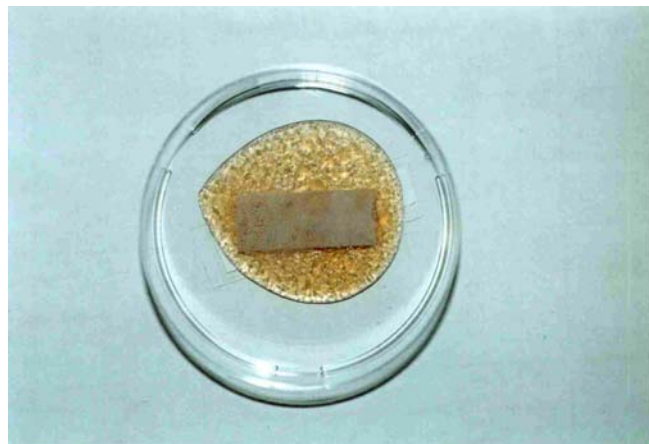


Abbildung 15:

Behandelter Befall mit
Trichoderma virens
auf Malzextrakt-Agar,
13% Clotrimazol (Methanol)
nach 3 Wochen (Nachttest)

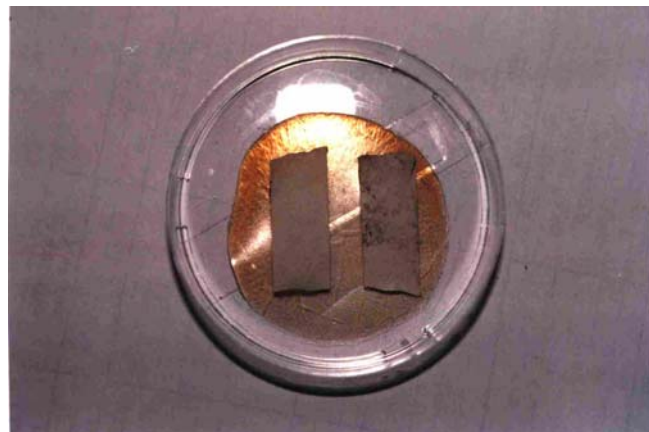
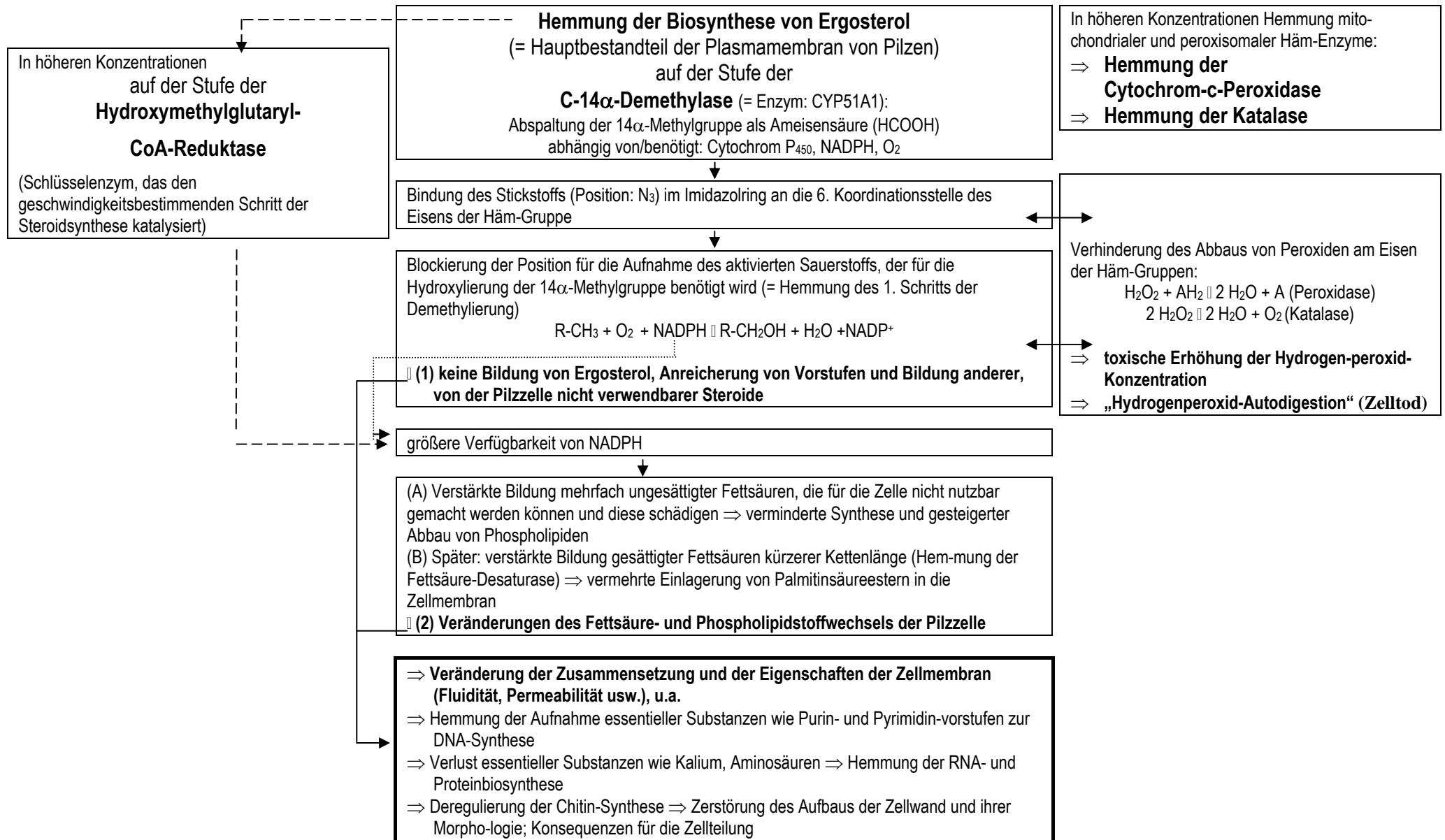


Abbildung 16: Fungistatische und fungizide Wirkung von Imidazol- bzw. Azol-Antimykotika (z.B. Clotrimazol)



Ergosterolbiosynthese in Pilzen und Wirkungsweise der C-14 α -Demethylase

Abbildung 17.1: Hauptschritte der Ergosterol-Biosynthese in Pilzen. Die Abfolge der Reaktionsschritte variiert bei unterschiedlichen Spezies

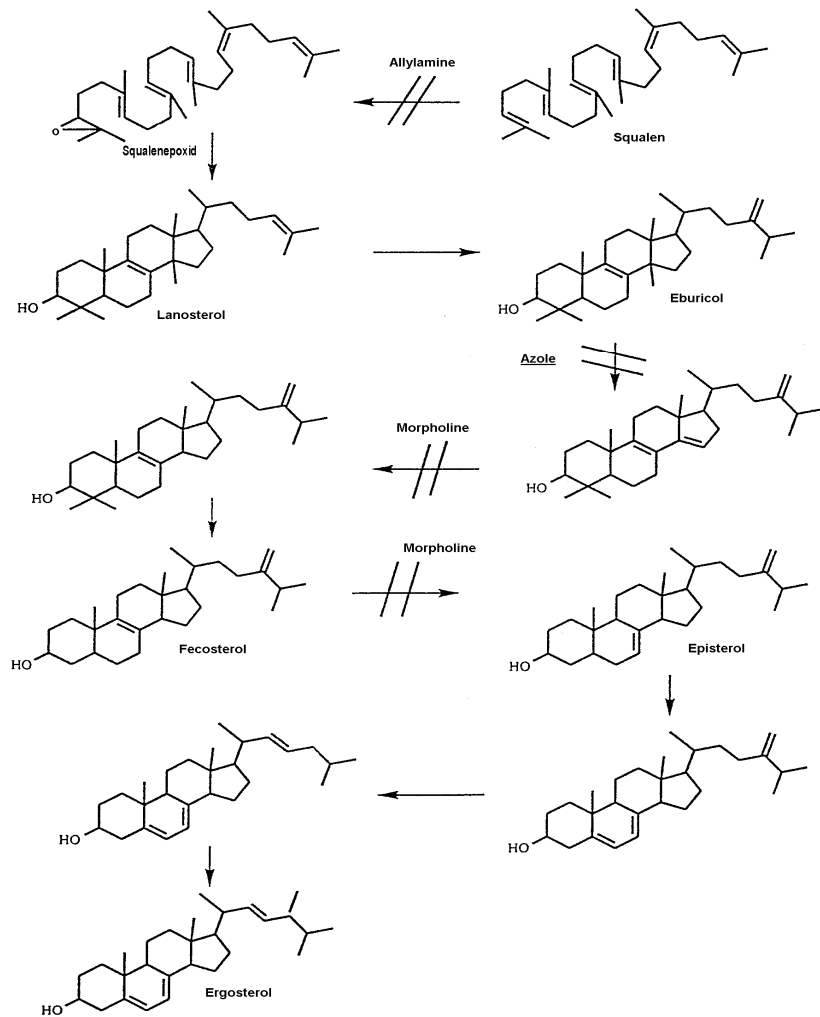
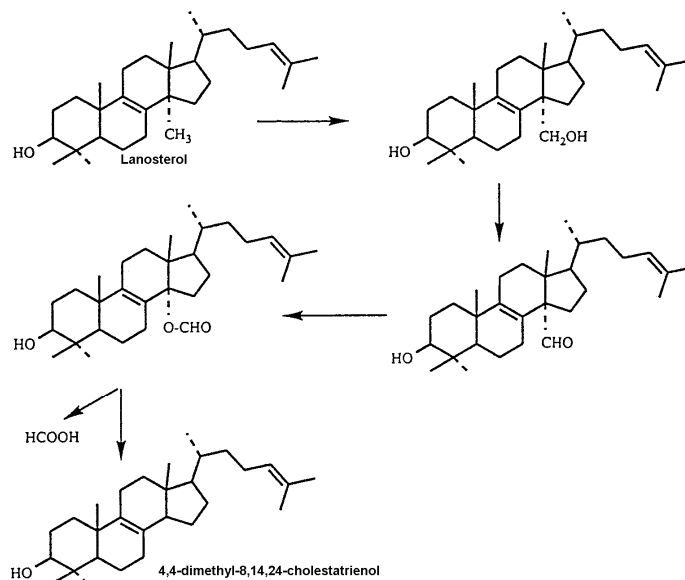


Abbildung 17.2: CYP51A1 katalysierte Demethylierung von Lanosterol an der Position C-14. Bei vielen Pilzen ist Eburicol statt Lanosterol Substrat dieser Reaktion:



Hemmung der C-14 α -Demethylase durch Clotrimazol

Abbildung 18.1:

Dreidimensionale Struktur eines Cytochroms mit der Hämgruppe (rot) und dem Histidinrest (blau), der der Sauerstoff-Bindungsstelle am zentralen Eisenatom benachbart ist. Das Clotrimazol bindet hingegen dauerhaft an das zentrale Eisenatom, sodass kein Sauerstofftransport mehr möglich ist.

[Stryer, Lubert: Biochemie, Heidelberg 1990, S. 424, Abbildung 17.16.]

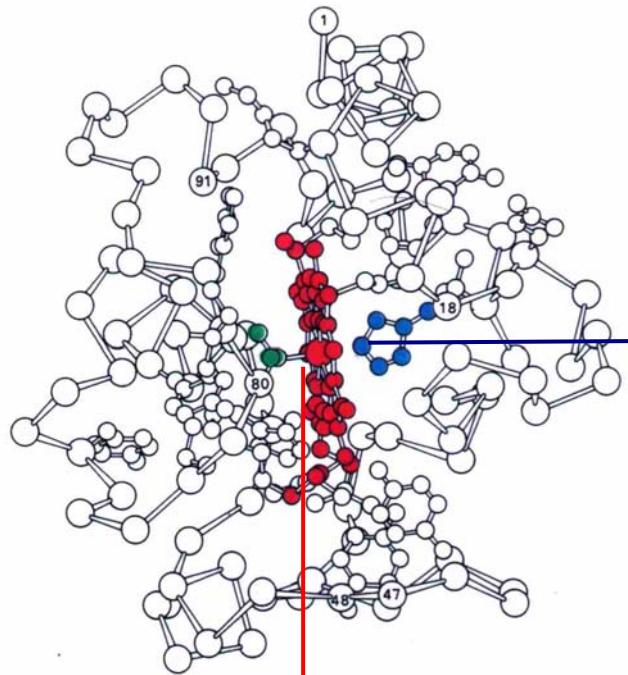


Abbildung 18.2:

Eisenporphyrin-/Hämgruppe mit dem am Sauerstofftransport beteiligten zentralen Eisenatom.

[Lehninger, Alber L.: Prinzipien der Biochemie, Berlin – New York 1987, S. 298, Abbildung 10-26.]

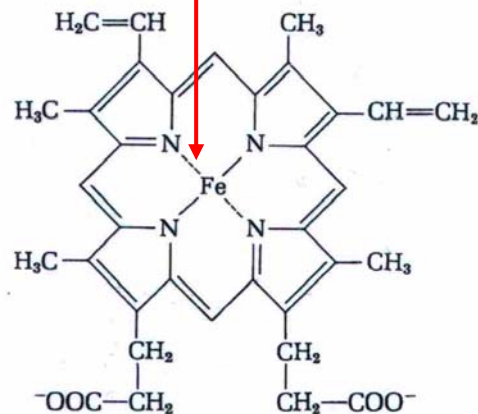


Abbildung 18.3:

Strukturelle Verwandtschaft von Histidin und Clotrimazol (Imidazolringe).

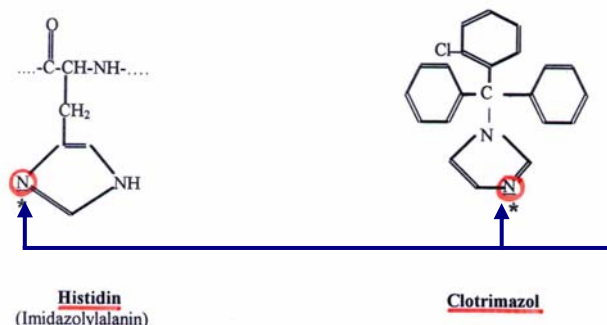
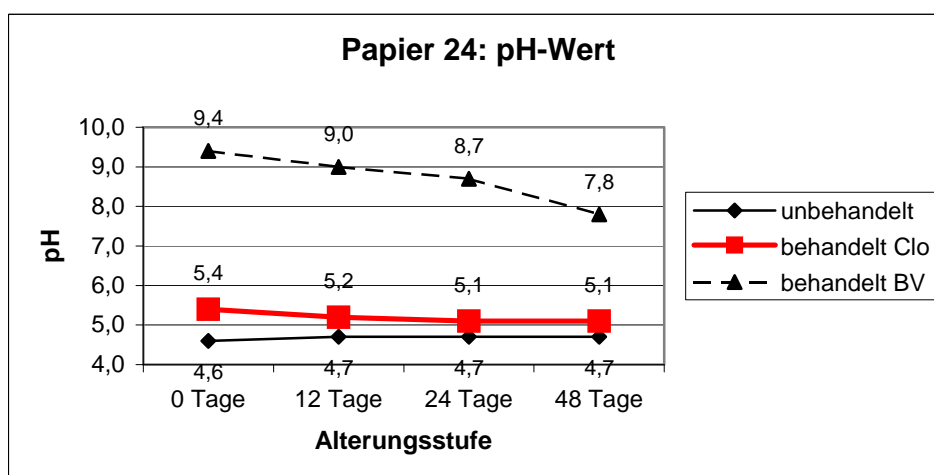
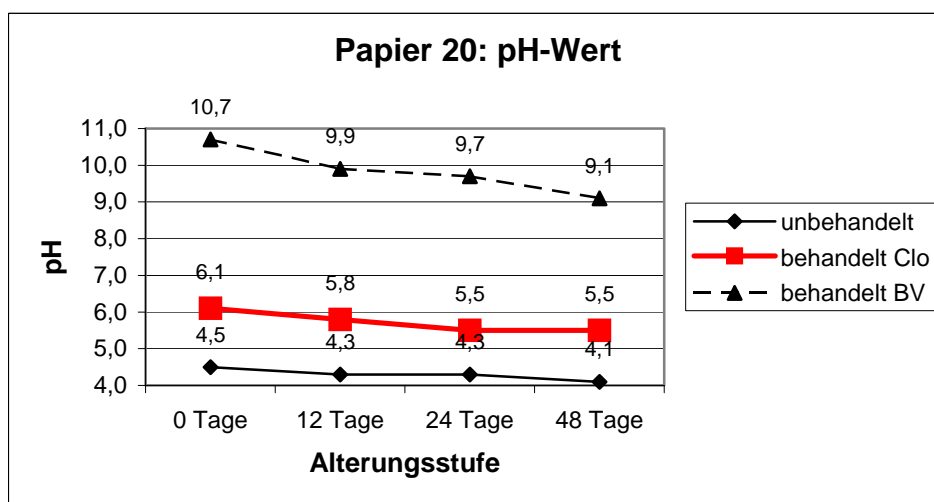
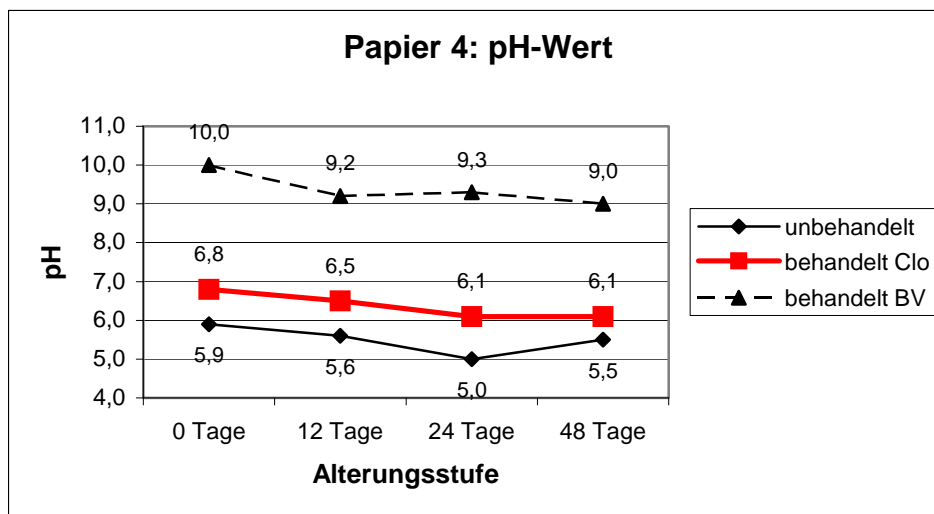
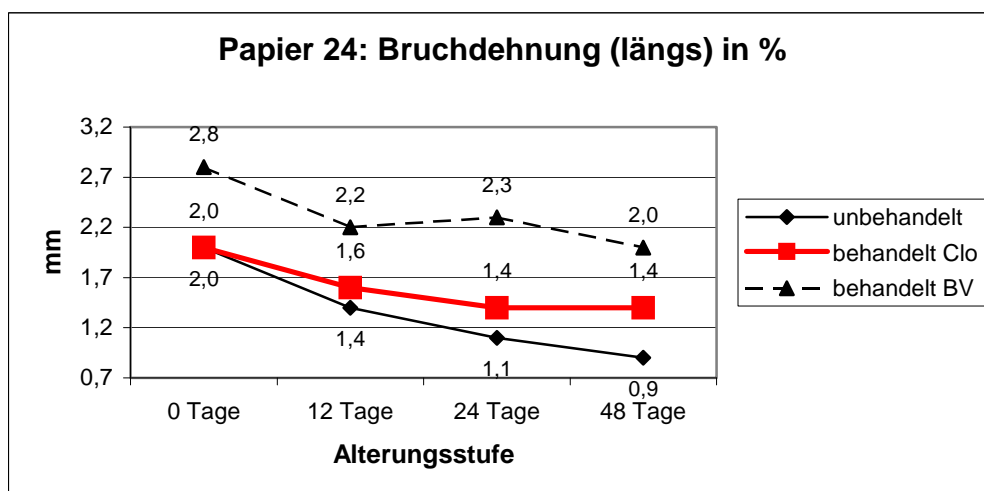
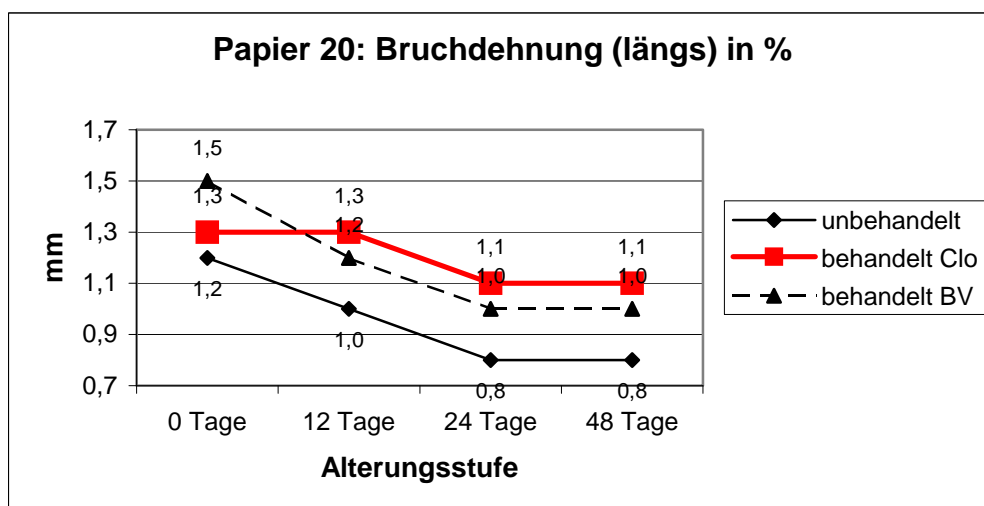
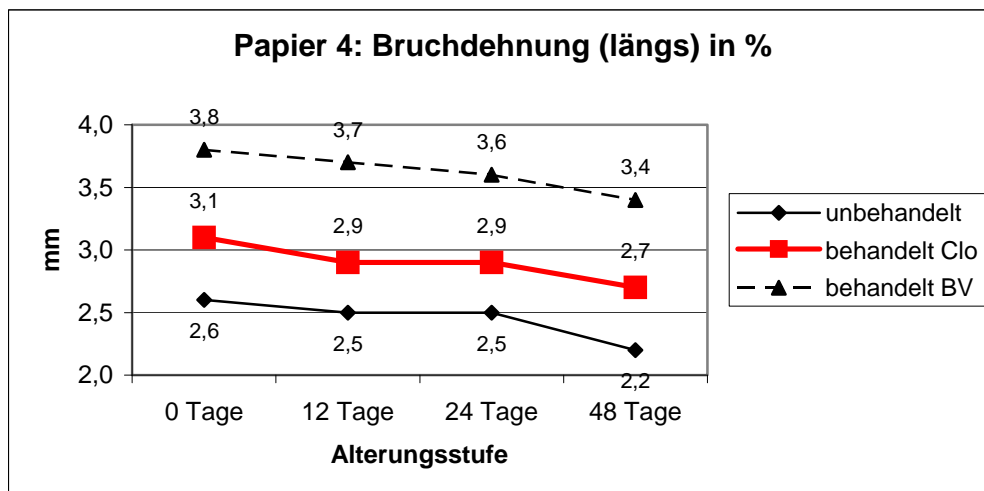
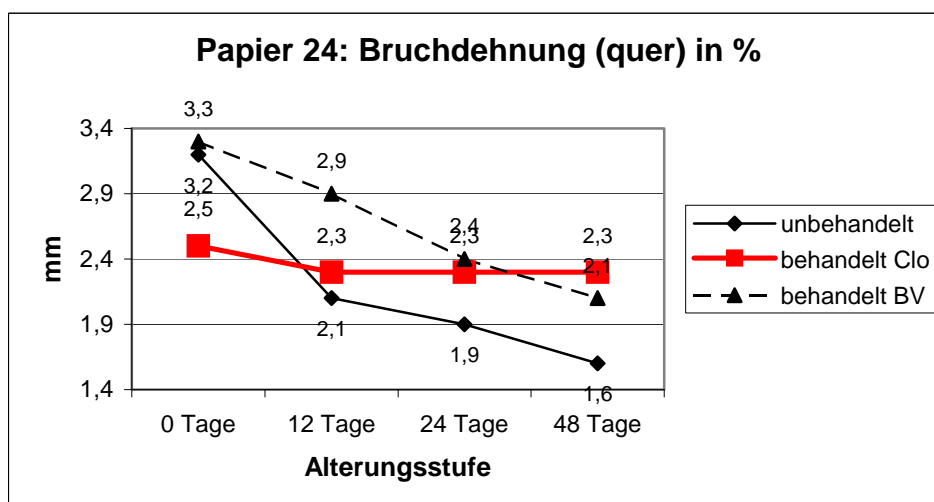
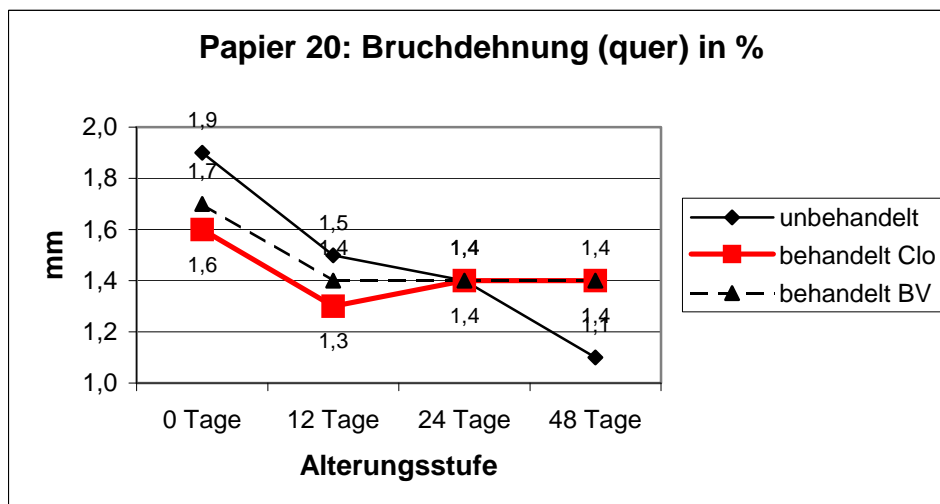
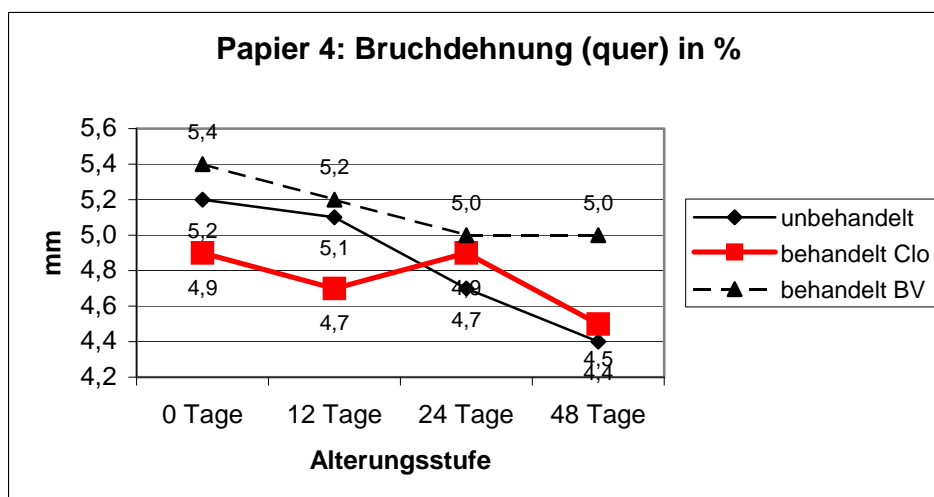


Abbildung 19: pH-Wert¹

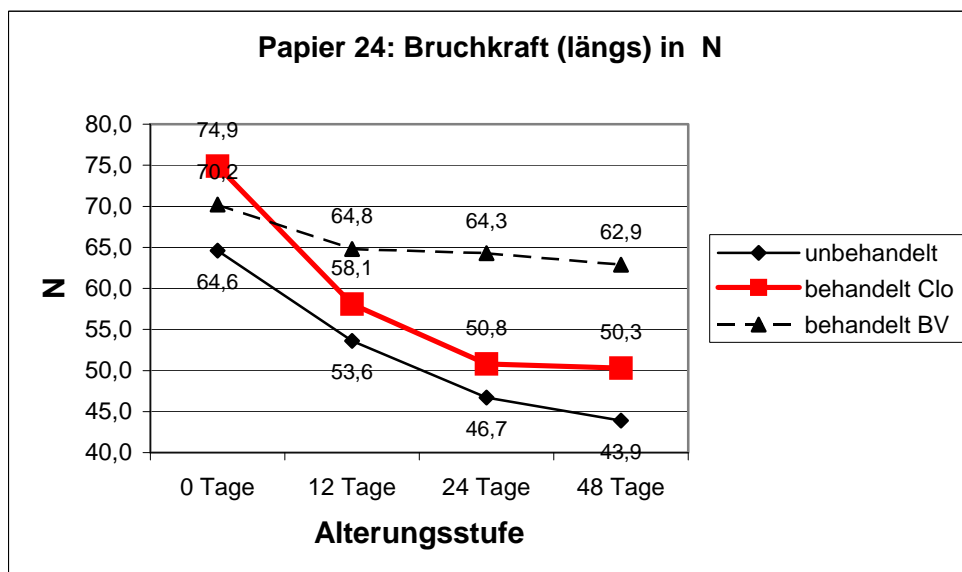
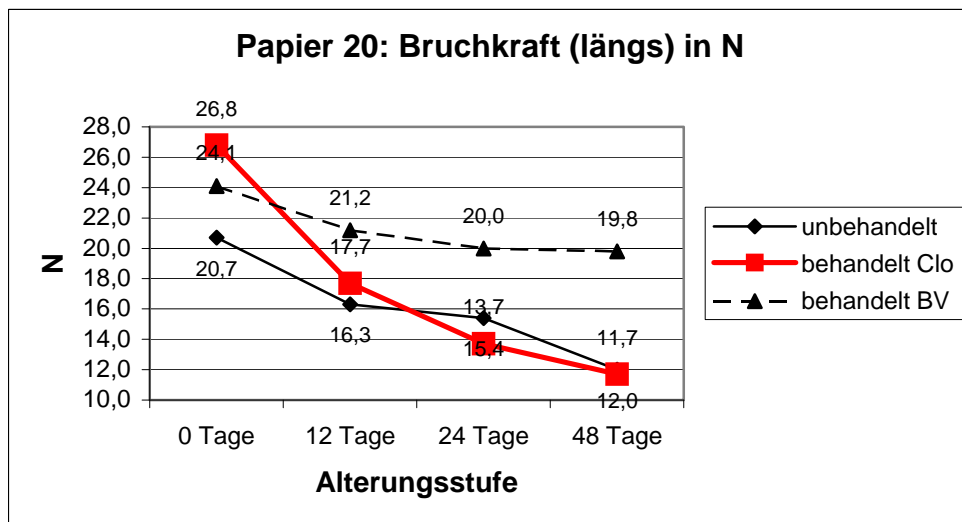
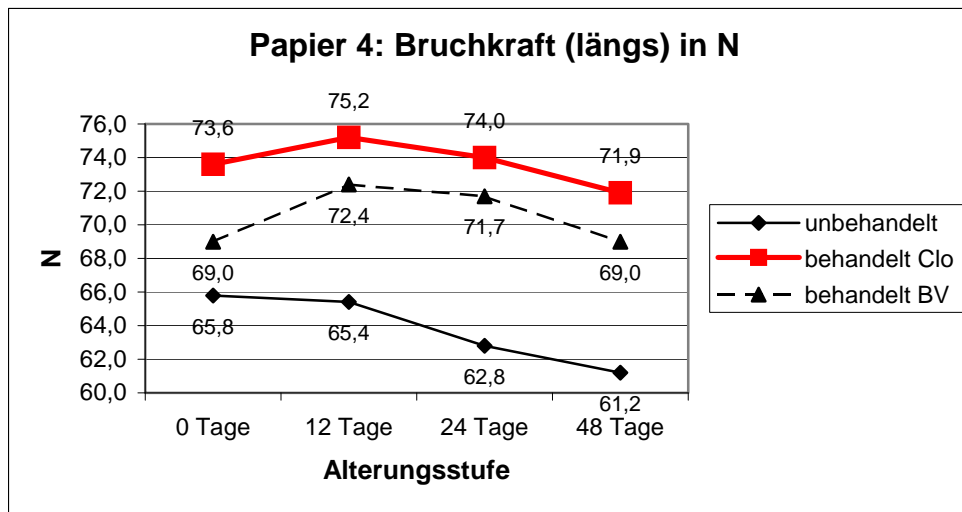
¹ „behandelt Clo“: Behandelt mit 10%iger ethanolischer Vclotrimazol-Lösung (30 Minuten). „behandelt BV“: Behandelt nach dem Bückeberger Verfahren bei der Testreihe der BAM 1995.

Abbildung 20.1: Bruchdehnung (längs) in %¹

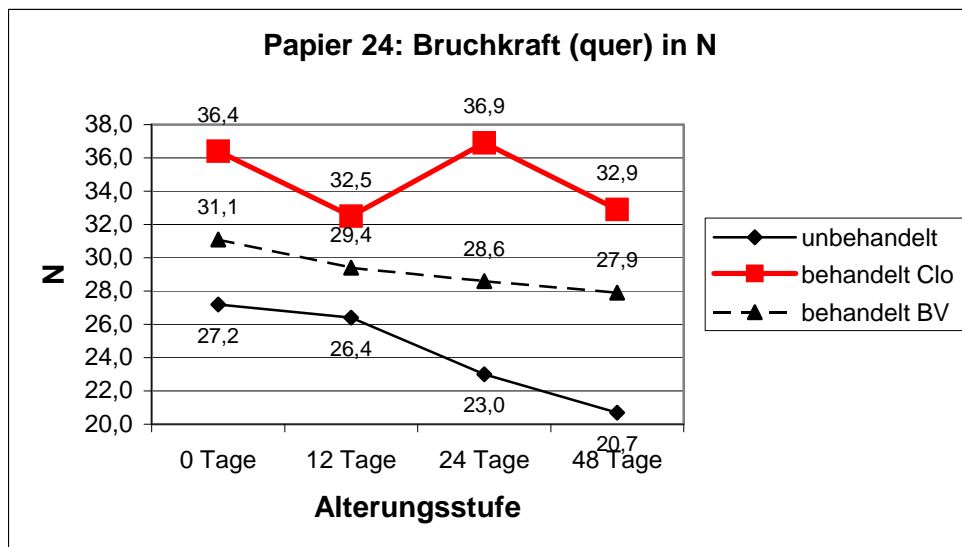
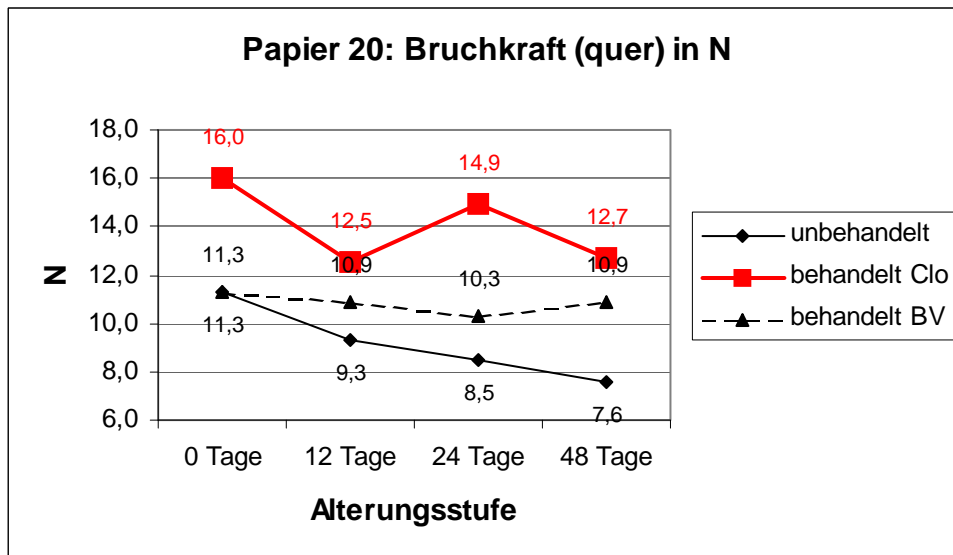
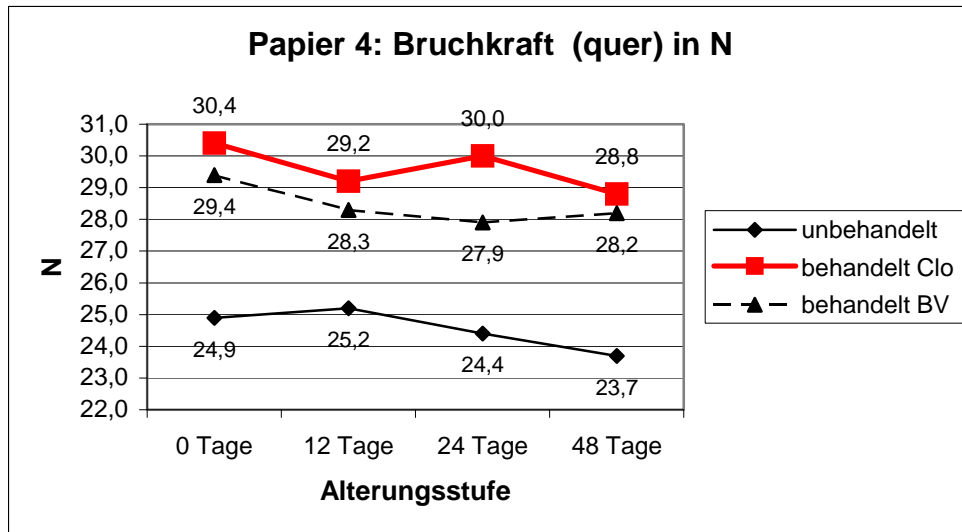
¹ „behandelt Clo“: Behandelt mit 10%iger ethanolischer Vclotrimazol-Lösung (30 Minuten). „behandelt BV“: Behandelt nach dem Bückeburger Verfahren bei der Testreihe der BAM 1995.

Abbildung 20.2: Bruchdehnung (quer) in %¹

¹ „behandelt Clo“: Behandelt mit 10%iger ethanolischer Vclotrimazol-Lösung (30 Minuten). „behandelt BV“: Behandelt nach dem Bückeberger Verfahren bei der Testreihe der BAM 1995.

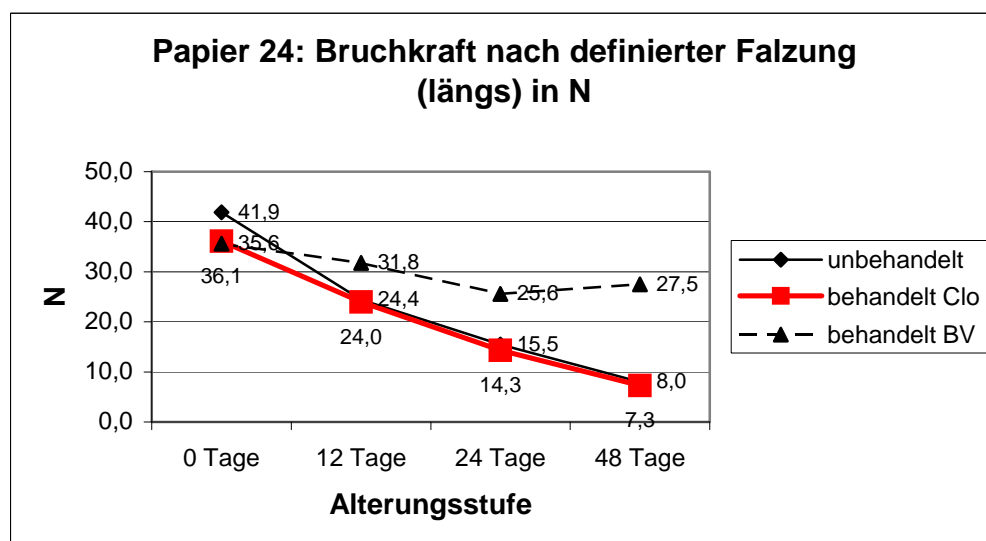
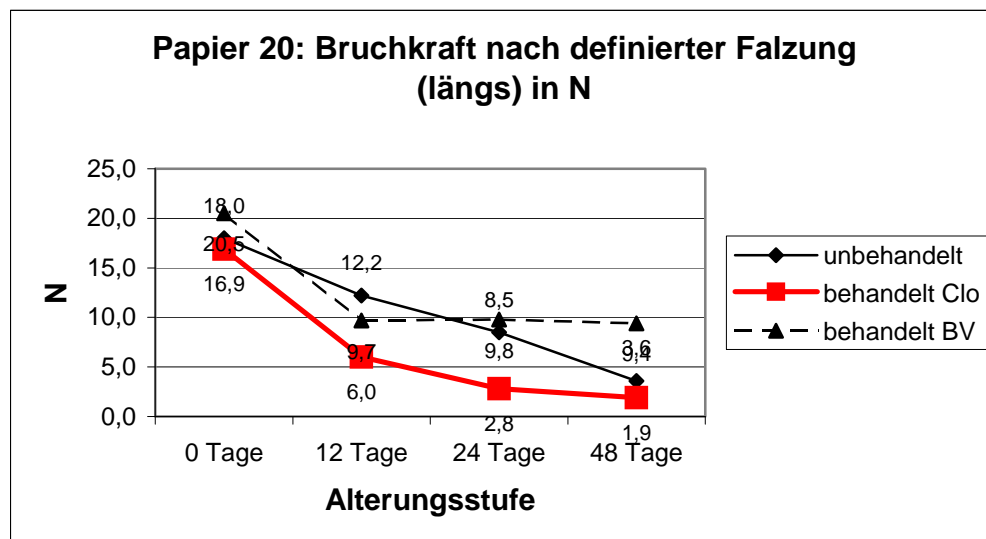
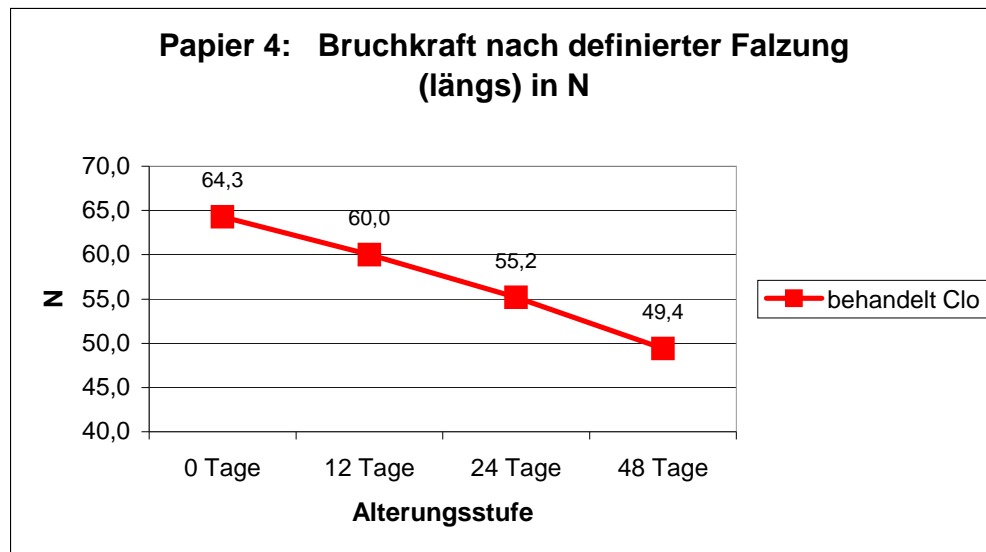
Abbildung 21.1: Bruchkraft (längs) in N¹

¹ „behandelt Clo“: Behandelt mit 10%iger ethanolischer Vclotrimazol-Lösung (30 Minuten). „behandelt BV“: Behandelt nach dem Bückeburger Verfahren bei der Testreihe der BAM 1995.

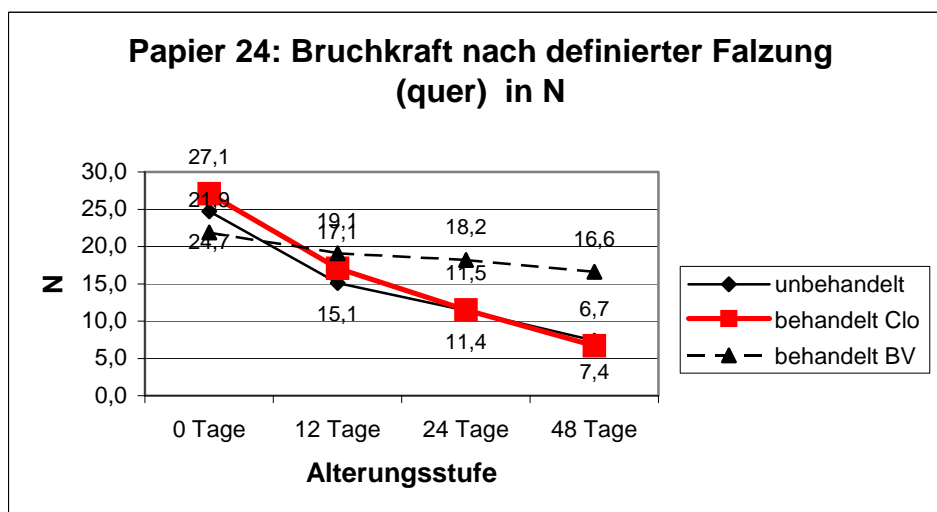
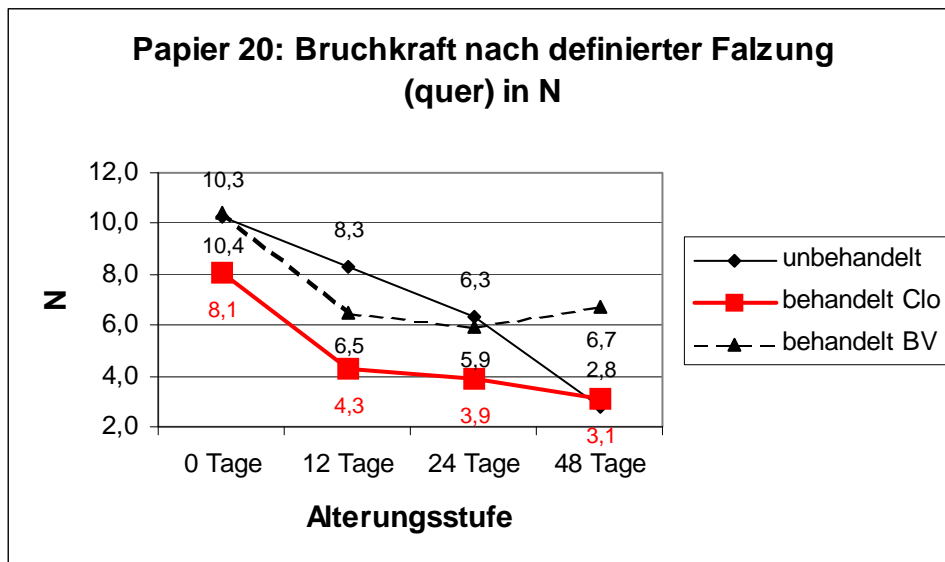
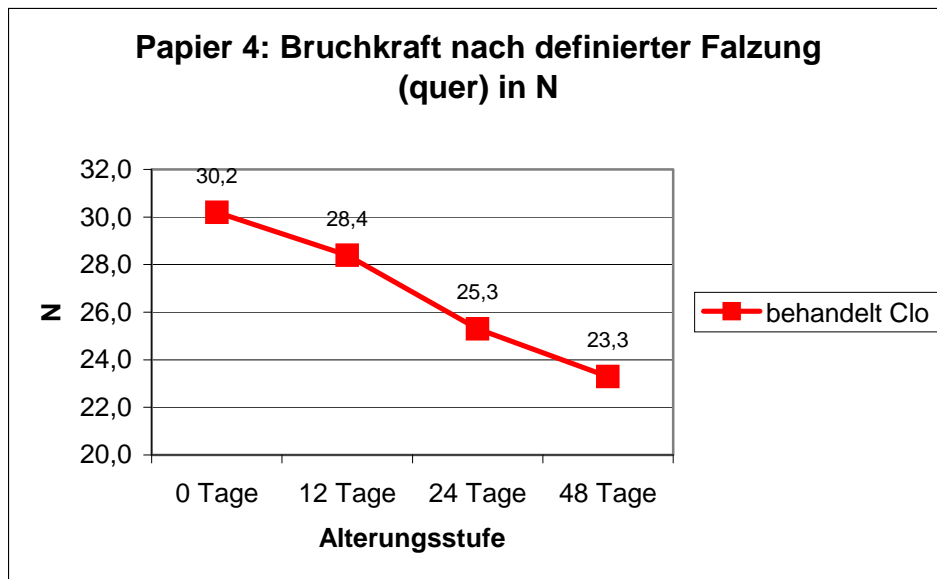
Abbildung 21.2: Bruchkraft (quer) in N¹

¹ „behandelt Clo“: Behandelt mit 10%iger ethanolischer Vclotrimazol-Lösung (30 Minuten). „behandelt BV“: Behandelt nach dem Bückeburger Verfahren bei der Testreihe der BAM 1995.

Abbildung 22.1: Bruchkraft nach definierter Falzung (längs) in N¹



¹ „behandelt Clo“: Behandelt mit 10%iger ethanolischer Vclotrimazol-Lösung (30 Minuten). „behandelt BV“: Behandelt nach dem Bückeberger Verfahren bei der Testreihe der BAM 1995.

Abbildung 22.1: Bruchkraft nach definierter Falzung (quer) in N¹

¹ „behandelt Clo“: Behandelt mit 10%iger ethanolischer Vclotrimazol-Lösung (30 Minuten). „behandelt BV“: Behandelt nach dem Bückeberger Verfahren bei der Testreihe der BAM 1995.

Abbildung 23.1: Einfluss von Clotrimazol/Tween® 20/Wasser bzw. ausschließlich Wasser auf verschiedene Schreibstoffe (I)

	(1)	(2)	(3)	(4)
(A)				
(B)				
(C)				
(D)				
(E1)				
(E2)				
(F)				
(G)				

Behandlungsmethoden:

(1) 10%ige Clotrimazol-Suspension (30 min), dann Spülung in Wasser (15 min). (2) Fixierbad (Rewin-Mesitol-Gemisch, 10 min), dann wie (1). (3) Tränkung in Wasser (30 min). (4) Fixierbad (wie 2), dann Tränkung in Wasser (30 min).

Schreibstoffe:

(A) Eisengallustinte (1842). (B) Tusche/Tinte, Druckerschwärze, rote Tinte (1936). (C) Tusche/Tinte, blauer Buntstift (1936). (D) Unterschiedliche Tinten, Bleistift (1935). (E) Stempel (violett) und violetter Buntstift (1950). (F) Durchschlag mit Kohlepapier (1950). (G) Nasskopie (1970er Jahre).

Abbildung 23.2: Einfluss von Clotrimazol/Tween® 20/Wasser bzw. ausschließlich Wasser auf verschiedene Schreibstoffe (II)

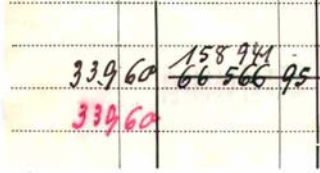
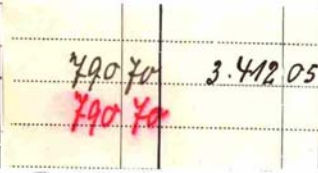


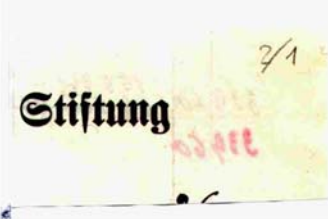
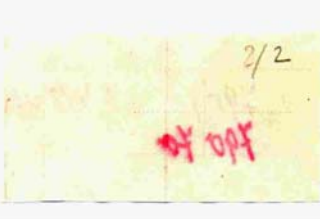

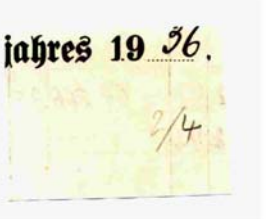

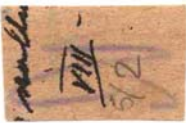
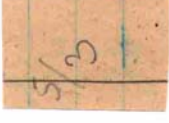





	(1)	(2)	(3)	(4)
(B) Vorder- seite				
(B) Rück- seite				
(E2) Rück- seite				
(E2) Vorder- seite				

Tabelle 1: Ergebnis der Versuchsreihe nach 21 Tagen

				<i>Aspergillus versicolor</i>	<i>Cladosporium herbarum</i>	<i>Penicillium brevicompactum</i>	<i>Trichoderma virens</i>	
Blindproben			hadernhalt. Papier	+	++	++	++	
			holzschliffhalt. Papier	++	++	++	++	
Clotrimazol	1% („Canesten“)	1 x Sprühen	hadernhalt. Papier	++	++	++	++	
			holzschliffhalt. Papier	++	++	++	++	
	5% (Ethanol)	½ h	hadernhalt. Papier	-	-	-	++	
			holzschliffhalt. Papier	-	+	-	++	
			2 h	hadernhalt. Papier	-	-	-	-
				holzschliffhalt. Papier	-	-	-	++
			5 h	hadernhalt. Papier	-	(+)	-	-
				holzschliffhalt. Papier	-	-	(+)	-
	10% (Methanol)	½ h	hadernhalt. Papier	-	-	-	-	
			holzschliffhalt. Papier	-	-	-	-	
			2 h	hadernhalt. Papier	-	-	-	-
				holzschliffhalt. Papier	-	-	-	-
			5 h	hadernhalt. Papier	-	-	-	++
				holzschliffhalt. Papier	-	-	-	-
10% (Methanol)	Löschpapier	hadernhalt. Papier	++	++	++	++		
		holzschliffhalt. Papier	++	++	++	++		
Phytomenadion	2,5% (Ethanol)	½ h	hadernhalt. Papier	++	++	++	++	
			holzschliffhalt. Papier	++	++	++	++	
	5 h	2 h	hadernhalt. Papier	++	++	++	++	
			holzschliffhalt. Papier	++	++	++	++	
			hadernhalt. Papier	++	++	++	++	
			holzschliffhalt. Papier	++	++	++	++	
Oxytetracyclin	1% (verd. Essigsäure)	½ h	hadernhalt. Papier	++	++	++	++	
			holzschliffhalt. Papier	++	++	++	++	
	5 h	2 h	hadernhalt. Papier	++	++	++	++	
			holzschliffhalt. Papier	++	++	++	++	
			hadernhalt. Papier	++	++	++	++	
			holzschliffhalt. Papier	++	++	++	++	
Erythromycin	5% (Chloroform)	½ h	hadernhalt. Papier	++	++	++	++	
			holzschliffhalt. Papier	++	++	++	++	
	5 h	2 h	hadernhalt. Papier	++	++	++	++	
			holzschliffhalt. Papier	++	++	++	++	
			hadernhalt. Papier	++	++	++	++	
			holzschliffhalt. Papier	++	++	++	++	

- kein Bewuchs. (+) schwacher Bewuchs. + starker Bewuchs. ++ sehr starker Bewuchs

Tabelle 2: Antimykotika des Imidazol- und Azoltyps (Auswahl)

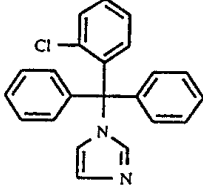
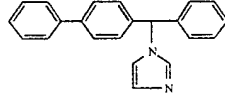
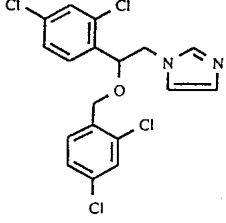
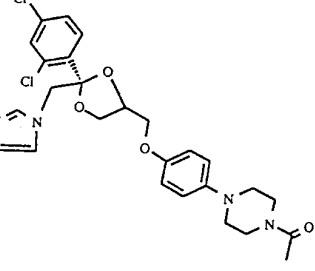
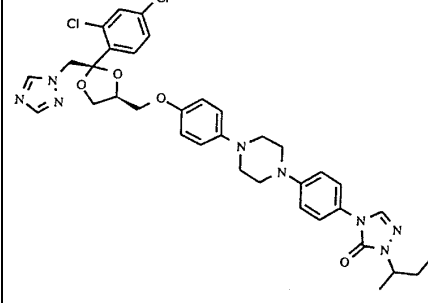
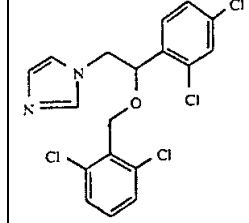
Name	Clotrimazol	Bifonazol	Miconazol	Ketoconazol	Itraconazol	Isoconazol
Struktur						
Summenformel	C ₂₂ H ₁₇ ClN	C ₂₂ H ₁₈ N ₂	C ₁₈ H ₁₄ Cl ₄ N ₂ O	C ₂₆ H ₂₈ Cl ₂ N ₄ O ₄	C ₃₅ H ₃₈ Cl ₂ N ₈ O ₄	C ₁₈ H ₁₄ Cl ₄ N ₂ O
Löslichkeit	leicht löslich	Methanol, Ethanol, Dichlormethan	Aceton, DMF	Dichlormethan	Dichlormethan	Methanol, Ethanol
	löslich	Aceton, Chloroform, Ethylacetat,	Alkohol, DMF, DMSO Wasser (bei pH=6: <0,1mg/100ml)	Ethanol 1:9,5 Chloroform 1:2 Ether 1:15 Isopropanol 1:4 Methanol 1:5,3	Methanol	
	schwer löslich	Wasser, Benzol, Toluol		Wasser (praktisch unlöslich)	Wasser (praktisch unlöslich), Ethanol (wenig löslich)	Wasser (unlöslich), Ethanol (schwer), Dichlormethan (wenig)
Basizität	pKa=4,7		pKa=6,7			
Wirkungsspektrum	breit, u.a. Aspergillus-, Cladosporium-, Penicillium-, Mucor-, Madurella-Arten	breit, u.a. Aspergillus-, Cladosporium-, Madurella-Arten	breit, u.a. Aspergillus-, Cladosporium-, Madurella-Arten	breit, u.a. Aspergillus-, Cladosporium-, Madurella-Arten	sehr breit, u.a. Aspergillus-, Cladosporium-Arten	breit, u.a. Aspergillus-Penicillium-Arten
Handelsnamen (Bsp.)	Canesten, Antifungol, Apocanda, Azutrimazol, Benzoderm, Canifug	Mycospor, Bifomyk	Daktar, Monistat	Nizoral	Sempera, Sporanox	Travogen

Tabelle 3: Prüfungsergebnisse: Änderung der Papiereigenschaften bei der Behandlung mit einer 10%igen ethanolischen Clotrimazol-Lösung

Proben-Nummer Alterungsstufe		Papier 4				Papier 20				Papier 24			
		0 Tage	12 Tage	24 Tage	48 Tage	0 Tage	12 Tage	24 Tage	48 Tage	0 Tage	12 Tage	24 Tage	48 Tage
pH-Wert - Kaltextrakt	unbehandelt	5,9	5,6	5,0	5,5	4,5	4,3	4,3	4,1	4,6	4,7	4,7	4,7
	behandelt Clo	6,8	6,5	6,1	5,9	6,1	5,8	5,5	5,5	5,4	5,2	5,1	5,1
	behandelt BV	10,0	9,2	9,3	9,0	10,7	9,9	9,7	9,1	9,4	9,0	8,7	7,8
Bruchdehnung (%)													
- längs	unbehandelt	1,4±0,1	1,4±0,1	1,4±0,1	1,2±0,1	0,7±0,1	0,6±0,1	0,4±0,1	0,4±0,1	1,1±0,1	0,8±0,1	0,6±0,1	0,5±0,1
	behandelt Clo	1,7±0,1	1,6±0,2	1,6±0,1	1,5±0,1	0,7±0,1	0,7±0,1	0,6±0,1	0,6±0,1	1,1±0,1	0,9±0,1	0,8±0,1	0,8±0,1
	behandelt BV	2,1±0,6	2,1±0,1	1,4±0,1	1,9±0,1	0,8±0,1	0,7±0,1	0,6±0,1	0,6±0,2	1,6±0,2	1,2±0,2	1,3±0,4	1,1±0,2
- quer	unbehandelt	2,9±0,3	2,8±0,3	2,6±0,2	2,4±0,2	1,1±0,1	0,8±0,2	0,8±0,1	0,6±0,1	1,8±0,3	1,2±0,3	1,1±0,2	0,9±0,1
	behandelt Clo	2,7±0,1	2,6±0,1	2,7±0,1	2,5±0,2	0,9±0,1	0,7±0,1	0,8±0,1	0,8±0,1	1,4±0,2	1,3±0,2	1,3±0,1	1,3±0,1
	behandelt BV	3,0±0,3	2,9±0,4	2,8±0,3	2,8±0,4	0,9±0,1	0,8±0,1	0,8±0,1	0,8±0,1	1,8±0,4	1,6±0,3	1,3±0,3	1,2±0,2
Bruchkraft (N)													
- längs	unbehandelt	65,8±2,3	65,4±2,2	62,8±3,1	61,2±2,1	20,7±2,9	16,3±2,6	15,4±2,8	12,0±2,5	64,6±4,6	53,6±4,6	46,7±5,7	43,9±4,2
	behandelt Clo	73,6±2,1	75,2±3,2	74,0±0,9	71,9±1,9	26,8±2,3	17,7±1,0	13,7±1,1	11,7±0,2	74,9±1,3	58,1±3,6	50,8±0,7	50,3±2,6
	behandelt BV	69,0±5,2	72,4±2,8	71,7±1,8	69,0±2,6	24,1±3,3	21,2±1,9	20,0±2,7	19,8±4,0	70,2±3,8	64,8±4,4	64,3±3,6	62,9±5,8
- quer	unbehandelt	24,9±0,8	25,2±0,7	24,4±0,7	23,7±0,5	11,3±1,2	9,3±1,5	8,5±1,0	7,6±1,1	27,2±2,5	26,4±1,6	23,0±2,6	20,7±1,8
	behandelt Clo	30,4±0,1	29,2±0,2	30,0±0,2	28,8±0,6	16,0±1,2	12,5±1,3	14,9±1,3	12,7±0,9	36,4±1,3	32,5±1,7	36,9±1,1	32,9±0,3
	behandelt BV	29,4±0,9	28,3±0,5	27,9±0,8	28,2±0,7	11,3±1,5	10,9±1,6	10,3±1,2	10,9±1,5	31,1±1,7	29,4±1,2	28,6±1,3	27,9±1,6
Bruchkraft nach Falzung (N)													
- längs	unbehandelt	-	-	-	-	18,0±3,0	12,2±3,2	8,5±2,1	3,6±1,6	41,9±2,7	24,4±4,5	15,5±3,3	8,0±2,1
	behandelt Clo	64,3±3,6	60,0±3,2	55,2±0,4	49,4±4,2	16,9±2,4	6,0±1,2	2,8±0,4	1,9±0,1	36,1±1,7	24,0±1,8	14,3±2,7	7,3±2,0
	behandelt BV	-	-	-	-	20,5±3,1	9,7±2,5	9,8±1,5	9,4±3,1	35,6±5,1	31,8±2,8	25,6±5,2	27,5±4,1
- quer	unbehandelt	-	-	-	-	10,3±1,5	8,3±1,1	6,3±0,9	2,8±0,4	24,7±2,1	15,1±1,5	11,4±1,4	7,4±0,8
	behandelt Clo	30,2±1,0	28,4±0,6	25,3±0,8	23,3±0,8	8,1±1,0	4,3±0,6	3,9±0,4	3,1±0,6	27,1±2,1	17,1±1,4	11,5±1,1	6,7±1,4
	behandelt BV	-	-	-	-	10,4±2,6	6,5±2,4	5,9±1,1	6,7±1,8	21,9±2,5	19,1±2,0	18,2±3,0	16,6±2,2