

Abschlussbericht

Hildesheim 2014

HAWK



[k]



- Projekt:** „Entwicklung von Konservierungsmaterialien und –techniken zum Schutz von Kulturgut vor anthropogen induzierter mikrobieller Zerstörung am Beispiel der Ev. – ref. Dorfkirche zu Sonneborn“
- Az:** 26217-45
- Projektbeginn:** 1. Mai 2009
- Laufzeit:** 36 Monate + 12 Monate
- Bewilligungsempfängerin:** Prof. Dr. Karin Petersen
HAWK FH HHG
Fakultät Erhaltung von Kulturgut
Bismarckplatz 10-11
31135 Hildesheim
Tel: 05121-881383
Email: petersen@hawk-hhg.de
- Bearbeiterin:** Carla Leupold

Email: Carla.leupold@gmx.de

HAWK



[k]



Inhaltsverzeichnis	1
Abbildungen, Diagramme und Tabellen	3
Abkürzungen	5
Zusammenfassung	6
[k] 1 Einleitung	8
2 Arbeitsschritte, Material und Methoden.....	11
2.1 Die Objekte	11
2.1.1 Schadenskartierung in Sonneborn	11
2.1.2 Besiedlung durch rot pigmentierte Bakterien.....	11
2.1.3 Vergleichsobjekte	11
2.2 Modifizierung konservatorischer Maßnahmen.....	15
2.2.1 Salzverminderungskompressen	15
2.2.2 UV-C Bestrahlung zur Dekontamination.....	15
2.2.3 Sauerstoff freie Lagerung	16
2.2.4 Monitoring geeigneter Klimaparameter in situ	16
2.3 Modifizierung konservatorischer Mittel	16
2.3.1 Kopplung von Bioziden an Festigungsmaterialien.....	16
2.4 Entwicklung von Mitteln und Methoden	17
2.4.1 Alkoholeliminierung nach KSE Festigung.....	17
2.4.2 Branntkalk zur Hemmung von Schimmel.....	17
2.4.3 Einsatz von Grünlicht gegen Algen und Moose.....	17
2.4.4 Anwendung von Phagen in situ	17
3 Ergebnisse und Diskussion.....	18
3.1.1 Schadenskartierung in Sonneborn	18
3.2 Modifizierung konservatorischer Maßnahmen.....	20
3.2.1 Salzverminderungskompressen	20
3.2.2 UV-C Bestrahlung zur Dekontamination.....	24
3.2.2.1 Schimmelbehandlung in situ	24
3.2.2.2 Hemmung von phototrophen Organismen	28
3.2.3 Sauerstoff freie Lagerung	30
3.2.4 Monitoring geeigneter Klimaparameter in situ	37
3.3 Modifizierung konservatorischer Mittel	39

[k]

3.3.1	CellBen Herstellung und technische Eigenschaften	39
3.3.2	Silica-Einschlussverbindungen	42
3.4	Entwicklung von Mitteln und Methoden	44
3.4.1	Alkoholeliminierung nach KSE Festigung	44
3.4.2	Brantkalk zur Hemmung von Schimmel.....	45
3.4.3	Einsatz von Grünlicht gegen Algen und Moose.....	46
3.4.4	Anwendung von Phagen in situ	49
3.5	Ökologische Aspekte	51
3.6	Maßnahmen zur Verbreitung der Projektergebnisse	51
4	Fazit und Ausblick	52
5	Literaturangaben	53

Abbildungen, Diagramme und Tabellen

Abbildungen

Abb.: 1 Zusammengefügte Schadenskartierung des Hauptschiff - Gewölbes

Abb.: 2 Rot pigmentierte Bakterien in St. Jacobus, Urschalling

Abb.: 3 Zusammenstellung einiger Bilder der ausgegrabenen Mikwe (bearbeitet nach Ascari, 1959), in Kunz, 2014

Abb.: 4 oben: Nach der Restaurierung unten: Tauchbecken mit Stufen (bearbeitet nach Schütte 2012), in Kunz, 2014

Abb.: 5 Thermografieaufnahme von Westen nach Osten

Abb.: 6 Fotomontage zur Veranschaulichung der Oberflächentemperaturen der Südwand des Chores

Abb.: 7 Kapazität der Sockelzone der Nordwand des Kirchenschiffes je intensiver die Farbigkeit, desto höher der erreichte Wert.

[k] Abb.: 8 Elektrische Leitfähigkeit der Sockelzonen der Nordwand je intensiver die Farbigkeit, desto höher der erreichte Wert

Abb.: 9 Schadenskartierung der Nordwand

Abb.: 10 Testflächen für die UV-C Bestrahlung in der Mikwe, Kunz 2014

Abb.: 11 Eurotium sp. nach 2 Tagen Kulturdauer aerob/anaerob

Abb.: 12 Eurotium sp. nach 2 Tagen Kulturdauer aerob/anaerob

Abb.: 13 Deutlich sichtbare Farbveränderungen der Proben 27-30

Abb.: 14 Klimaboxen in situ

Abb.: 15: gerichtete Veresterung, Zeichnung: Hagenow, 2012

Abb.: 16 Messung der Klebekraft an CellBen verklebten Klötzchen

Abb.: 17 Schimmelpilzkolonien auf der reinen Tylose

Abb.: 18 Dendritische Kristalle, Sporen und Hyphenfragmente auf dem reinen CellBen

Abb.: 19 Hemmhöfe im Agardiffusionstest

Abb.: 20: Probe ohne Branntkalk und Probe mit aufgestreutem Branntkalk

Abb.: 21 Testflächen zur Hemmwirkung von Bioziden und Phagen in Sonneborn

Diagramme

Diagramm 1: Keimbelastung der Kompressen auf unbeimpftem Probekörper

Diagramm 2: Keimbelastung der Kompressen auf beimpftem Probekörper

Diagramm 3: Keimbelastung des unbeimpften Probekörpers

Diagramm 4: Keimbelastung des beimpften Probekörpers

Diagramm 5: Keimbelastung des unbeimpften Probekörpers nach UV-C Behandlung

Diagramm 6: Keimbelastung der Raumluft vor Aufnahme der Bodenplatten

Diagramm 7: Keimbelastung der Raumluft nach Aufnahme der Bodenplatten und Ausbildung des Befalls

Diagramm 8: Überprüfung der Auswirkung der UV-C Bestrahlung

Diagramm 9: Keimbelastung der Raumluft nach ~2 Monaten Schimmelpilzbesiedlung

Diagramm 11: Keimbelastung der Oberflächen des Heiligen Grabes nach 2 Monaten erhöhter Keimbelastung in der Raumluft.

Diagramm 12: Übersichtsdiagramm der berechneten Farbabstände der Proben 23 – 80.

Diagramm 13: Differenzen zwischen Vor- und Nachzustand der Photometermessung.

Diagramm 14: Klimamessung in situ, Ettl und Schuh, 2013

Diagramm 15: Schälwiderstand verklebter Gasplättchen

Diagramm 16: Detaillierte Darstellung der Freisetzung von Benzalkoniumchlorid im Zeitraum von 10 Stunden (0.5 wt% beladene Silica-Nanopartikel im dest. Wasser), Herrmann, 2014

Diagramm 17: Schematische Darstellung der wachstumshemmenden Wirkung von Benzalkoniumchlorid in Isopropanol 70%ig und Störleim 5 wt%ig, Herrmann, 2014

Diagramm 18: Veränderungen der Viskosität, Herrmann, 2014

Diagramm 19: Veränderungen der Viskosität, Herrmann, 2014

Diagramm 19: Alkoholkonzentration in der Grabkammer

Diagramm 20: werksseitig angegebene Leistung der eingesetzten Grünlichtlampe

Diagramm 21: tatsächliche spektrale Leistung der Grünlichtlampe, Schmits, 2013

Diagramm 22: Ergebnisse der Beleuchtung mit Tageslicht/ Grünlicht, Kunz, 2014



Tabellen

Tab.: 1 prozentualer Rückgang der Chlorophyllaktivität nach UV-C Bestrahlung, Kunz, 2014

Tab.: 2 prozentuale Verringerung des Chlorophyllgehalts nach UV-C Bestrahlung, Kunz, 2014

Tab.: 3 Übersicht der Versuchsparameter und ihr Verwendungszweck

Tab.: 4: Entwicklung der Chlorophyllkonzentration bei Kultur im Tageslicht bzw. Grünlicht, Kunz, 2014

[k]

Abkürzungen

A. versicolor	Aspergillus versicolor
ATP	Adenosintriphosphat
aw	Wasseraktivität/water activity
BAC	Benzalkoniumchlorid
B. subtilis	Bacillus subtilis
bzw.	beziehungsweise
°C	Grad Celsius
C. herbarum	Cladosporium herbarum
cm	Zentimeter
dest.	destilliert
[k] DSZM	Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen
D – Wert	dezimaler Reduktionswert
E - Modul	Elastizitätsmodul
E. herbarium	Eurotium herbariorum
g	Gramm
J	Joule
kg	Kilogramm
KBE	Kolonie bildende Einheiten
KSE	Kieselsäureester
LAB	Der LAB-Farbraum ist ein Farbraum, der den Bereich der wahrnehmbaren Farben abdeckt. Dieser Farbraum wird durch ein dreidimensionales Koordinatensystem beschrieben.
M	Meter
max.	maximal
min.	Minute
mL	Milliliter
mm	Millimeter
µL	Mikroliter
µm	Mikrometer
kN	Kilonewton
N	Newton
Nm	Nanomater
PAM	Puls-Amplituden-Modulierte Fluorometrie
P. Chrysogenum	Penicillium chrysogenum
rel. LF	relative Luftfeuchtigkeit
RLU	relative Luminiszenzeinheiten
R. mucilaginosa	Rhodotorula mucilaginosa
Silica funk. BAC	sulfonsäurefunktionalisiertes und mit Benzalkoniumchlorid beladene Silicana-Nopartikel
Silica funk. unb.	sulfonsäurefunktionalisiertes unbeladene Silica-Nanopartikel
Silica nicht.funk. BAC	nicht sulfonsäurefunktionalisiertes mit Benzalkoniumchlorid beladene Silica-Nanopartikel
Silica nicht-funk. unb.	nicht sulfonsäurefunktionalisiertes mit Benzalkoniumchlorid beladene Silicana-Nopartikel
W	Watt
UV	Ultraviolettes Licht
wt%	Masseprozent
z. B.	zum Beispiel

Zusammenfassung

In den letzten Jahren konnte eine Zunahme mikrobieller Besiedlungen an Kunst- und Kulturgut beobachtet werden. Ursachen hierfür sind unter anderem in anthropogenen Prozessen wie zum Beispiel veränderter Nutzung aber auch restauratorisch notwendigen Maßnahmen zu suchen. Im Rahmen des Projektes sollen konservatorische Verfahren und Mittel entwickelt, bzw. modifiziert werden, mit denen eine mikrobielle Besiedlung möglichst bereits im Vorfeld verhindert werden kann. Besonderes Augenmerk liegt hierbei auf der Unbedenklichkeit dieser Methoden für Mensch und Umwelt. Stellvertretend für viele andere Objekte erfolgt die objektbezogene Forschung an der Ev.- Ref. Kirche zu Sonneborn. Die Dorfkirche weist wertvolle Wandmalereien aus dem 15. Jahrhundert auf, deren Erhalt durch anthropogen induzierte Salze und eine begleitende mikrobiellen Besiedlung gefährdet ist.

[k]

Als erster Schwerpunkt des Projektes sollten anerkannte Konservierungsmethoden modifiziert werden, deren Potential zur Keimaktivierung besonders hoch sind. An dieser Stelle sind zum Beispiel Salzminderungen über Wasserkompressen zu nennen. Als Alternative zum Einsatz von Hemmstoffen sind begleitende Verfahren wie Beleuchtungssysteme, die ein Algenwachstum in Innenräumen verringern sollen, UV-Bestrahlung oder Ozonbehandlung oder eine Sauerstoff freie Lagerung, deren mögliche Auswirkung auf die Objektmaterialien ebenfalls untersucht wurde. Auch der Einsatz spezifische Viren –hier gegen Bakterien gerichteter Phagen- konnte in situ erprobt werden

Als zweiter Schwerpunkt soll untersucht werden, inwieweit Restaurierungsmaterialien, wie zum Beispiel organische Festigungsmittel so ausgerüstet werden können, dass sie auch in mikrobiell belasteten Situationen eingesetzt werden können. Die bislang übliche Ausrüstung mit lose beigemengten Hemmstoffen, kann zu einer Gefährdung von Mensch und Umwelt bei der alterungsbedingten Freisetzung der Hemmstoffe führen. Die antimikrobiologische Ausrüstung konnte mit dem Bindemittel gekoppelt werden, um eine solche Freisetzung zu verhindern. Die Bewertung der materialtechnischen Eigenschaften zeigte jedoch für das gewählte System keine befriedigenden Eigenschaften.

Verschiedenste Befallssituationen an unterschiedlichen Materialgruppen wurden im Hinblick auf mögliche konservatorische/restauratorische Eingriffe und deren Auswirkung auf die Besiedlung untersucht und modifiziert. So wurden zunächst ausgeprägte rosafarbene Besiedlungsanteile auf Architekturoberflächen und Wandgemälden untersucht, Objekte mit dem bereits als häufig verursachenden bisher nicht kultivierbaren und daher beschriebenen Archaeobakterium mit molekulargenetisch nachgewiesener naher Verwandtschaft zu Halalkalicoccus tibetiensis (isoliert aus einem Natron haltigen Gewässer in Tibet) wurden in die weiteren Untersuchungen einbezogen. Am Vergleichsobjekt Urschalling wurden Klimakästen angebracht und ein Monitoring der Aktivität im Klimaverlauf erlaubte Voraussagen zu einer Klimavorgabe für das Objekt, bei dem keine nennenswerte Aktivität dieser Bakterien zu erwarten ist. Testflächen mit Hemmstoffapplikation zeigten längerfristig dagegen keinen anhaltenden Schutz. Am Referenzobjekt Sonneborn konnten gegen diese Bakterien gerichtete Phagen (spezifische Viren) aufgebracht werden und deren Auswirkung im Vergleich zu Hemmstoffapplikationen positiv bewertet werden, wobei auch zu berücksichtigen ist, dass durch diese Methode eine Gefährdung der Bearbeiter/Nutzer ausgeschlossen ist. Eine Sauerstoff freie Lagerung verhinderte das Wachstum von Schimmelpilzen vollständig, führte jedoch bei frisch eingebrachten proteinischen Bindemitteln teilweise zu einer Farbveränderung der getesteten Pigmente. Ebenso ist eine UV-C Bestrahlung sehr effektiv aber nicht an empfindlichen Materialien auszuführen. Gleiches gilt für die Ozonanwendung bei teils eingeschränkter Wirksamkeit. Die Kultur von phototrophen Mikroorganismen wie Algen und Cyanobakterien konnte durch die Anzucht in Grünlicht erheblich vermindert werden und stellt somit z. B. in Grabungssituationen (Mikwe in Köln) eine gute Alternative zu Biozidanwendungen dar. Bisher nicht überprüft werden konnten in diesem Zusammenhang die Auswirkungen der Grünlichtbestrahlung auf gegebenenfalls im objekt vorhandene Schimmelpilze, die u. U. mit verändertem wachstumsverhalten oder einer Beeinflussung der Konidien-/Sporenbildung reagieren könnten. Bei erforderlichen

Salzverminderungsmaßnahmen erwies sich neben der vorangehenden Trockenreinigung der Oberflächen auch die vorangehende oder im Anschluss erfolgte UV-C Bestrahlung als effektiv, darüber hinaus erwiesen sich mineralische Kompressenmaterialien als vorteilhaft. Die durch das Einbringen von Festigungsmaterialien auf Kieselsäureesterbasis häufig beobachtete Ausbildung eines massiven Schimmelbefalls in geschlossenen Räumen konnte durch den Einsatz eines Alkoholabsorbers verhindert werden, nachdem bewiesen war, dass diese Wachstumsförderung durch die Substratwirkung des bei der Reaktion entstehenden Alkohol zu erklären ist. Die Kopplung eines Biozids mit einem Konsolidierungsmittel auf Zellulosebasis verlief erfolgreich im Hinblick auf die verbleibende Hemmwirkung, allerdings waren die materialtechnischen Eigenschaften des Produkts derart verändert, dass eine Nutzung nicht mehr möglich war.



[k] Die Ergebnisse wurden einerseits anlässlich geeigneter Veranstaltungen in die Lehre an der HAWK, der Fachhochschule Potsdam, der Hochschule für Wissenschaft und Technologie, Berlin und der Hochschule für bildende Künste, Dresden einbezogen. Darüber hinaus wurde im Oktober 2013 eine Veranstaltung für Restauratoren und Objektverantwortlich auch der jeweiligen Landesämter durchgeführt, bei der die Ergebnisse vorgestellt, diskutiert und weitere Maßnahmen an konkreten Objekten abgesprochen wurden.

Die wesentlichen Ziele des Projektes wurden erreicht und können direkt in die restauratorische Praxis übernommen werden. Dies gilt sowohl für die modifizierte Ausführung von Arbeitsabläufen als auch für die Möglichkeit der Wachstumshemmung durch Sauerstoff freie Lagerung, Einsatz hemmender Beleuchtungssysteme bei Algenbefall oder die Alkoholabsorption bei KSE Anwendungen. Dringend erforderlich sind Folgeuntersuchungen zur Auswirkung veränderter Lichtbedingungen auf relevante Schimmelpilze, bei denen eine Beeinflussung insbesondere der Konidienbildung zu erwarten ist, ein Effekt, der bereits gezielt in der Obstlagerung eingesetzt wird. Für die Anwendung von Phagen sind weitere Objekte vorgesehen, um die Effektivität und Langzeitwirkung in Situ zu überprüfen. Im Labor sind dagegen noch die Techniken der Phagenhälterung und geeignete Applikationsformen auszuarbeiten, darüber hinaus ist auch eine mögliche Einschränkung der Wirkung bei Salzbelastungen oder im Zusammenhang mit Schwermetallpigmenten zu überprüfen. Entsprechende Untersuchungen sollen in Kürze im Verlauf von Abschlussarbeiten ausgeführt werden.

1 Einleitung

In den letzten Jahren konnte eine Zunahme mikrobieller Besiedlungen an Kunst- und Kulturgut beobachtet werden. Ursachen hierfür sind unter anderem in anthropogenen Prozessen wie zum Beispiel veränderter Nutzung aber auch restauratorisch notwendigen Maßnahmen zu suchen. Im Rahmen des Projektes sollten konservatorische Verfahren und Mittel entwickelt, bzw. modifiziert werden, mit denen eine mikrobielle Besiedlung möglichst bereits im Vorfeld verhindert werden kann. Besonderes Augenmerk liegt hierbei auf der Unbedenklichkeit dieser Methoden für Mensch und Umwelt.

Die geplanten Arbeiten im Projekt lassen sich in 3 Schwerpunkte unterteilen: die Modifizierung bewährter Konservierungs- und Restaurierungsmethoden und -techniken sowie die Modifizierung bewährter Konservierungs- und Restaurierungsmittel und schließlich die Neuentwicklung von Konservierungsmethoden und -mitteln.

[k]

Stellvertretend für viele andere Objekte erfolgt die objektbezogene Forschung an der Ev.- Ref. Kirche zu Sonneborn. Die kleine Dorfkirche an der niedersächsisch-westfälischen Grenze weist wertvolle Wandmalereien des 16. Jahrhunderts auf. Bedingt durch schwierige auch anthropogen beeinflusste klimatische Bedingungen aber auch durch andere anthropogene Einflüsse werden an und in den Architekturoberflächen des Objekts Schadensprozesse beobachtet, die den Erhalt der Wandmalereien gefährden. Zum Teil scheint ein kausaler Zusammenhang zwischen diesen Phänomenen zu bestehen. Als die beiden offensichtlichsten Schadensphänomene seien hier eine starke Belastung mit bauschädlichen Salzen und eine flächige Besiedlung mit rot pigmentierten Bakterien genannt. Diese Form der mikrobiellen Besiedlung im Zusammenspiel mit einer Salzbelastung ist in den letzten 40 Jahren für viele weitere Objekte europaweit bekannt geworden (Giacobini, 1993, Heinemann, 2006). Kenntnisse über die genaue Art der besiedelnden Bakterien sowie für eine langfristig wirkende Bekämpfung fehlen allerdings bislang. Gerade das Zusammenspiel von mikrobieller Besiedlung und Salzbelastung bedeutet für viele übliche bewährte Konservierungs- und Restaurierungsverfahren Probleme in der Einsetzbarkeit. Ziel dieses Projekts ist es, die Grundlage für ein umfassendes Konzept zur Behandlung der vorhandenen Probleme in der Dorfkirche Sonneborn zu ermitteln, das in seinen Grundzügen auch an vergleichbaren Objekten angewendet werden kann.

Im ersten Projektschwerpunkt sollen allgemein Konservierungs- und Restaurierungsmethoden überprüft werden, deren Potential zur Aktivierung von Keimen besonders hoch ist. Ziel ist es hier physikalische Begleitmaßnahmen einzusetzen, die diese Aktivierung verhindern. In Sonneborn betrifft dies vor allem die notwendigen Salzminderungsmaßnahmen. In diesem Zusammenhang wurden die verschiedenen Kompressenmaterialien auf deren Einfluss auf eine Besiedlung untersucht. Das Mindern von Salzen mittels Kompressen ist immer mit einem Eintrag von Feuchtigkeit verbunden. Dies führte in der Vergangenheit an vielen Objekten zu mikrobiellen Besiedlungen. Als Gegenmaßnahme wird deshalb häufig mit Hemmstoffen gearbeitet. Im Rahmen des Projekts konnte als umwelt- und gesundheitsschonende Alternative der Einsatz von UV-C-Strahlen überprüft werden. Die germicide Wirkung von UV-C-Strahlen ist bereits seit vielen Jahrzehnten bekannt und wird z.B. in der Medizin seit 1930 erfolgreich zur Desinfektion eingesetzt. Auch in der Restaurierung werden UV-C-Strahlen zur Bekämpfung von mikrobiellen Bewüchsen verwendet (Tinzl et al., 1996). Grenzen sind hier vor allem bei organischen Bestandteilen an Objekten (z.B. organische Überzüge oder Pigmente) gesetzt, da die UV-C-Strahlen diese schädigen könnten. Die Anwendung von UV-C in einer archäologischen Grabung zur Eindämmung von Algenbewuchs konnte ebenfalls in situ aber auch unter Laborbedingungen untersucht werden.

Auch bei so genannten Feuchtlagerungen, die z. B. zum Glätten von Gemälden und Textilien erfolgt, ergibt sich eine deutliche Zunahme der Luft- und Materialfeuchte. Aufgrund der Lichtempfindlichkeit der hier bearbeiteten Objekte ist der Einsatz von UV-C nicht denkbar. Hier wurde die Sauerstoff freie Lagerung auf ihre Wirkung im Hinblick auf die Wachstumshemmung von Schimmelpilzen aber auch deren mögliche Auswirkung auf Materialien untersucht.

Im Projektverlauf ergab sich die Gelegenheit eine zusätzliche Untersuchung einzubinden. Es handelt sich um die Entwicklung einer objektverträglichen, kostengünstigen und leicht

anzuwendenden Methode zur Ermittlung von Klimaparametern die für die Erhaltung eines Objektes mit gleichzeitiger Salz- und mikrobieller Belastung, wie sie auch in Sonneborn vorliegen, geeignet ist. Die Versuchsreihe wurde aus organisatorischen Gründen in der katholische Filialkirche St. Jacobus der Ältere in Urschalling durchgeführt. Die Besiedlung mit rot pigmentierten Bakterien an diesem Objekt ist bereits seit den 1980er Jahren bekannt. Damals wurden die Bakterien im Zuge einer Restaurierungskampagne abgereinigt und einige Testflächen zu einer Hemmstoffanwendung angelegt. Weitere Maßnahmen zur Bekämpfung des Befalls (z.B. Klimaregulierung oder großflächiger Hemmstoff-Einsatz) wurden nicht ergriffen.



2008 wurde die Kirche im Rahmen einer studentischen Projektwoche der HAWK untersucht. Bei dieser Untersuchung wurde festgestellt, dass erneut ca. $\frac{3}{4}$ der Wandmalereien einen sichtbaren, aktiven (also Stoffwechsel betreibenden) Befall mit rosa farbigen Bakterien aufweisen. Vom Erzbischöflichen Ordinariat München wurde beschlossen, in den nächsten Jahren ein Konzept zur langfristigen Verbesserung der Situation im Kircheninnenraum zu erstellen und umzusetzen. In diesem Zusammenhang wurde in Kooperation mit einem Labor für Bauklima, einem Restaurator und der HAWK ein Monitoring-Konzept erarbeitet.

[k]

Ziel des zweiten Projektschwerpunkts war es, Hemmstoffe so zu modifizieren, dass diese für den Anwender wie auch spätere Nutzer zumindest eine deutlich verringerte Gefährdung darstellen.

Im Hinblick auf die Modifizierung bewährter Restaurierungs-/Konservierungsmittel erfolgte eine Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Vana, Institut für technische Chemie der Universität Göttingen. Dort wurde eine Bachelor Arbeit zu dem Thema durchgeführt (Hagenow, 2011). Die Kopplung eines häufig eingesetzten Zelluloseethers mit einem i. R. gut wirksamen Biozid konnte der Kandidat erfolgreich ausführen. Im Laborversuch ließ sich für das gekoppelte Produkt auch eine -wenn auch gegenüber dem „freien“ Biozid verringerte-Hemmwirkung gegen relevante Mikroorganismen belegen. Die anschließenden materialtechnischen Versuche zeigten jedoch, dass die für den geplanten Einsatz notwendigen Materialeigenschaften des Festigungsmittels nach der Kopplung nicht mehr ausreichend vorhanden waren.

Im Rahmen einer gerade erst abgeschlossenen Mater Thesis (Herrmann, 2014) erfolgten Versuche zur Herstellung von Einschlussverbindungen von Bioziden in nanoscalare Silicapartikel, wie sie für die Implantationsmedizin entwickelt und erprobt werden. Für das hier bisher untersuchte Biozid Benzalkoniumchlorid ergaben sich gegenüber der Anwendung des nicht modifizierten Hemmstoffs bisher keine Vorteile. Die geprüften Materialeigenschaften schließen einen Einsatz im Gegensatz zu den zuvor angesprochenen Kopplungsprodukten jedoch nicht aus. Hier sollte mit anderen weniger wasserlöslichen Bioziden weiter geforscht werden, da durch den Einschluss in die Nanopartikel die Gesundheitsgefährdung der Produkte deutlich verringert wird.

Im Hinblick auf die Neuentwicklung von Konservierungsmethoden und -mitteln konnten verschiedene Ansätze verfolgt werden.

Eine Situation, die insbesondere in geschlossenen Räumen häufig zu einer massiven Besiedlung geführt hat, stellt eine Festigung mit Kieselsäureestern dar. Gerade in Situationen mit bereits bekannten mikrobiellen Problemen neigt man dazu Konsolidierungsmaßnahmen auf mineralischer Basis auszuführen, jedoch stellte sich in entsprechenden Untersuchungen heraus, dass der bei der Reaktion freiwerdende Alkohol als Substrat fungiert (Scheer, 2007) und so zur Verstärkung der Besiedlung führt. Bei Konsolidierungen mit KSE, wie sie in der Stiftskirche St. Cyriakus in Gernrode im Heiligen Grab unter Einhausungsbedingungen ausgeführt wurden, konnte diese Entwicklung erfolgreich durch den Einsatz eines Alkoholabsorbers vermieden werden. Die ausgeführten Luftmessungen belegen die effektive Sorption des Alkohols durch das Gerät.

Ebenfalls in diesem Objekt konnte ein im Zuge von archäologischen Grabungen an den Grabungsschnitten aufgetretener heftiger Schimmelbefall zunächst durch UVC Bestrahlung eingedämmt und langfristig durch das Einbringen von Branntkalk vermindern werden. Diese Technik kann in vielen Situationen beim Aufbau von Fußbodenkonstruktionen Anwendung finden.

Unter anderem wurde der Frage nachgegangen, inwieweit sich phototrophe Mikroorganismen, wie Algen und Cyanobakterien, oder auch Kryptogamen, wie Moose, durch veränderte Lichtbedingungen beeinflussen lassen. Hier konnte mit Isolaten aus einer aktuellen

archäologischen Grabung, der Mikwe in der Archäologischen Zone am Rathausmarkt der Stadt Köln, gearbeitet werden.

In Laborversuchen im Rahmen einer Master Thesis (Kunz, 2014) wurde an mehreren hundert Putz- und Steinplättchen der Befall durch phototrophe Organismen, hier insbesondere Algen und Cyanobakterien auf eine mögliche Wachstumshemmung durch die Beleuchtung mit Grünlicht -also unter Ausblenden der für die Photosynthese erforderlichen Wellenlängen- erfolgreich untersucht. Neben einer als reine Pflegemaßnahme anzusehenden wiederholten Bestrahlung mit UVC kann hier durch die Präsentation der innen liegenden Grabung unter grünem Sicherheitslicht die Entwicklung dieser phototrophen Organismen deutlich verzögert werden. Aus ästhetischen Gründen erscheint der veränderte optische Eindruck am Objekt vertretbar zu sein, da hier keinerlei Fassung auf den größtenteils in den 1960er Jahren aufgebrauchten Putzoberflächen vorliegt. Darüber hinaus ist auch in der historischen Nutzung der Mikwe keineswegs von einer Tageslicht ähnlichen Beleuchtung sondern eher von Kerzen oder Öllampen auszugehen.



[k]

Eine Verbesserung der Situation durch eine Beeinflussung des Klimas erscheint für die Mikwe ausgeschlossen, da diese als jüdisches Ritualbad das Vorkommen von „belebtem“ Wasser erfordert, was infolge des wechselnden Wasserstands des Rheins durch eine direkte Verbindung mit dem Grundwasser erreicht wurde.

Letztlich konnten die in Sonneborn wie auch in einer Vielzahl anderer Objekte ausgebildeten rosa farbigen Bakterienbeläge in situ mittels Phagenapplikation auch ohne Biozidanwendung erfolgreich eingedämmt werden. Phagen sind spezifische gegen Bakterien gerichtete Viren, hier passgenau gegen die den Belag verursachende Art. Aus diesem Grund sind diese Viren auch weder gegenüber anderen Mikroorganismen noch dem Anwender oder Nutzer als gefährlich einzustufen.

2 Arbeitsschritte, Material und Methoden

2.1 Die Objekte

2.1.1 Schadenskartierung in Sonneborn

Als Grundlage für alle geplanten Maßnahmen und Untersuchungen wurde in der Dorfkirche Sonneborn eine umfassende Schadenskartierung, sowie eine Kartierung der vorhandenen Putze angefertigt. Für diese Schadenskartierung wurde eine fotografische Abwicklung der Wände und Gewölbe des Innenraumes durch das Landesamt für Denkmalpflege Westfalen ausgeführt. Es stellte sich heraus, dass neben dem bereits bekannten Bindemittelverlust der Malschicht vor allem Risse und Hohlstellen den Bestand der Malerei gefährden (vgl. Abbildung 1). Kittungen der 50er Jahre zeigen, dass diese Risse schon länger vorhanden sind, Risse in Neuputzbereichen belegen jedoch, dass es sich um einen aktiven Schadensprozess handelt.

[k]

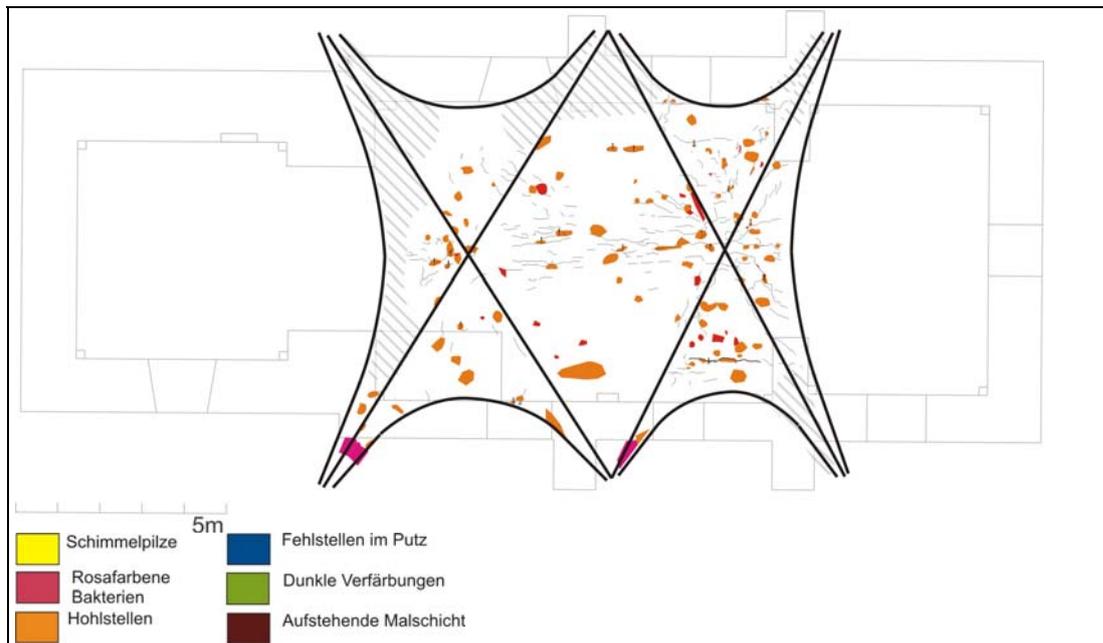


Abb.: 1 Zusammengeführte Schadenskartierung des Hauptschiff - Gewölbes

Die relative Luftfeuchte und Raumtemperatur in der Dorfkirche Sonneborn und die Werte für die Außenluft wurden von Mai 2011 bis Dezember 2012 mit Hilfe von digitalen Datenloggern überwacht, bzw. die Daten der nächstgelegenen Wetterstation einbezogen.

2.1.2 Besiedlung durch rot pigmentierte Bakterien

In Bezug auf den vorliegenden mikrobiellen Befall wurden weiterführende mikrobiologische und molekularbiologische Untersuchungen durchgeführt. Die vor allem im Sockelbereich der Nordwand vorliegenden rot pigmentierten Bakterien wurden mittels DNA- Sequenzierung eindeutig der halalkaliphilen Archaeengattung „Halalkalicoccus sp.“ zugeordnet. Die vorliegende Art scheint bislang nicht beschrieben zu sein.

Da die in Sonneborn vorliegenden Bakterien bislang nicht im Labor kultiviert werden konnten, waren ergänzende Laboruntersuchungen zu den Wachstumsparametern nicht möglich. Alle Testungen konnten daher nur an entsprechenden Bereichen in situ erfolgen, was die Durchführung der Versuche auf zerstörungsfreie Untersuchungsmethoden einschränkte.

2.1.3 Vergleichsobjekte

Weiterhin wurde und wird die bereits im Vorfeld begonnene Recherche nach Vergleichsobjekten fortgeführt. Hierfür wurden Denkmalpfleger und Restauratoren angesprochen und nach Objekten befragt, die eine mit der Dorfkirche Sonneborn übereinstimmende Problematik aufweisen. Die Befragung ergab einige bislang unbekannte Objekte mit einer flächigen Besiedlung von rot

pigmentierten Bakterien, sowie einer starken Salzbelastung. Von einigen dieser Objekte wurden Proben molekularbiologisch und hinsichtlich ihrer Salzbelastung (rein qualitativ) untersucht. Es zeigte sich, dass trotz eines optisch identischen Erscheinungsbilds nur an einem Teil der Objekte dieselbe Bakterienart wie in der Dorfkirche Sonneborn vorliegt. Auffällig war, dass die Salzbelastung an den Objekten mit abweichender Organismusart ebenfalls abweichend ist. Das in Sonneborn vorliegende Schadsalz Natriumcarbonat, bzw. Natriumhydrogencarbonat konnte hier nicht nachgewiesen werden.

Weitere Objekte im Projekt

Filialkirche St. Jacobus d. Ä. Urschalling

Bei der katholischen Filialkirche St. Jacobus d. Ä. handelt es sich um eine kleine Saalkirche mit abgesetzter halbkugelförmiger Rundapsis aus dem 12. Jh. Im Innern wird die Architektur durch Wandpfeiler und Gurtbögen gegliedert, die Decken sind als Kreuzgratgewölbe ausgeführt.

Die Wände des Kircheninnenraumes zeigen im Langhaus und im Chor mittelalterliche Freskenzyklen zur Heilsgeschichte (um 1380). Die Ausmalung überdeckt in weiten Teilen eine noch ältere szenische Darstellung die vermutlich um 1200 entstanden. Nur an der östlichen Nordwand ist eine Szene dieser Gestaltungsphase freigelegt.

Die Wandmalereien waren wohl über Jahrhunderte übertüncht, erst 1941/42

wurden sie freigelegt. In den 1960er/70er Jahren zeigte sich ein zunehmender mikrobieller Befall (vor allem Algen) und Salzausblühungen, die auf eine Durchfeuchtung des Mauerwerks zurückgeführt wurden. Grund der Durchfeuchtung waren ein relativ dicht an der Oberflächen liegende Grundwasserspiegel sowie schlecht abgeführte Oberflächenwässer. Durch die direkt an die Kirche angrenzenden landwirtschaftlich genutzten Flächen wurden mit dem Wasser immer wieder bauschädliche Salze ins Mauerwerk eingebracht. Bedingt durch den permanenten Feuchteintrag, aber auch durch die Bauweise und die nicht vorhandene Klimatisierung des Baus herrschten und herrschen in der Kirche regelmäßig relative Luftfeuchten >80%.

In den 1980er Jahren wurde eine umfassende Untersuchungs- und Restaurierungskampagne durchgeführt. Neben baulichen Maßnahmen zur Verbesserung der bauphysikalischen Situation wurden bei der Restaurierung alle Oberflächen gereinigt und verschiedene Testflächen zu Hemmstoffbehandlungen angelegt.

Bei der Zustandsaufnahme durch die HAWK 2008 hatte sich die Besiedlung mit den rot pigmentierten Bakterien auf den Wandmalereien fast überall erneut ausgebreitet. Darüber hinaus gab es eine Algen- und Schimmelpilzbesiedlung sowie Salzausblühungen.



Abb.: 2 Rot pigmentierte Bakterien in St. Jacobus, Urschalling

St. Cyriacus

Bei der Stiftskirche St. Cyriacus in Gernrode handelt es sich um eine Basilika auf kreuzförmigen Grundriss. Der Bau aus dem 10. Jahrhundert gehört heute zur „Straße der Romanik“ und weist eine sehr hohe Besucherfrequenz auf. Als kunstgeschichtlich besonders bedeutend wird das im südlichen Seitenschiff eingebaute Heilige Grab aus dem 11. Jahrhundert angesehen. Es gilt als die älteste Nachbildung des Heiligen Grabes in Jerusalem in ganz Deutschland. Der größte Teil der heutigen Innenausstattung, wie die mit Schnitzereien und Bemalungen versehene Holzbalkendecke, stammt aus dem 19. Jahrhundert.

Für eine umfassende Restaurierungskampagne war das Heilige Grab seit August 2008 mit einer Einhausung versehen. Da es in der Vergangenheit an anderen Objekten immer wieder Probleme mit zu hohen Raumluftfeuchten und damit verbundenen mikrobiellen Belastungen gab, wurden das Klima und die Keimbelastung in der Einhausung von Anfang an regelmäßig überprüft. Mit Hilfe

zweier Luftentfeuchter ist es mit Ausnahme der Phase mit archäologischen Ausgrabungen gut gelungen die relative Raumluftfeuchte zwischen 60% und 70% zu halten. Das mikrobielle Monitoring zeigte, dass sich eingetragene Keime in der Raumluft zwar relativ rasch anreichern konnten, es jedoch mit Ausnahme der Grabungsphase -und hier auch nicht auf den historischen Oberflächen- zu keiner akuten Besiedlungen an den Oberflächen kam.



Mikwe, Archäologische Zone, Köln

Während Umbaumaßnahmen auf dem Rathausplatz in Köln wurden 1953 historische Mauerzüge entdeckt. Der Archäologe Doppelfeld leitete die folgende Ausgrabung und legte neben einem römischen Praetorium Teile des historischen Viertels der jüdischen Gemeinde frei.

1969 wurde die Grabung durch den Archäologen Precht weitergeführt. Da der Rathausplatz zu einem Parkplatz umgebaut werden sollte, wurde die Ausgrabung mit einem Betongewölbe überdacht. Somit konnte der Platz asphaltiert werden und die historischen Funde über den Ratskeller weiter erreicht werden. Die bei der Ausgrabung noch steinsichtigen Innenwände der Mikwe wurden zur gleichen Zeit verputzt. Vermutlich geschah dies mit einem üblichen Zement oder Kalk/Zement- Mörtel dieser Zeit.

Der Architekt Kraemer gestaltete 1989 den Rathausplatz neu. Die Grundrisse der freigelegten Mauerzüge wurden auf dem Laufhorizont des Rathausplatzes mit Grauwacke eingearbeitet und die Mikwe durch eine Glaspyramide präsentiert, sowie ein neuer Eingang hinzugefügt.

Die Kölner Mikwe hat die Form eines quadratischen Brunnens, welcher sechzehn Meter tief bis an das Grundwasser des Rheins gebaut wurde (vgl. Aufmaß und Grundriss im Anhang). Während der Ausgrabung wurden der Eingangsbereich und der Nebenraum freigelegt. Darauf folgten der steinerne Treppenabgang und zuletzt der Schacht, dessen Maße mit 4 m x 3,6 m verzeichnet wurde. Auf halber Höhe des Treppengangs befindet sich eine kleine Nische, die als Umkleidekabine diente. Zum Zeitpunkt der ersten Grabung war der Grundwasserspiegel des Rheins zu hoch um das gesamte Tauchbecken auszugraben. Die Mikwe wurde aus Tuff, Trachyt und Rotsandstein erbaut.

Die hinzugefügte Glaspyramide von 1989 ließ ein Raumklima wie in einem Gewächshaus entstehen. Die Photosynthese wurde durch das eindringende Licht begünstigt und verursachte einen enormen Befall durch Algen, Moose und Farne. Nach der Abdeckung des Glasdaches ging diese Vergrünung zurück, ist jedoch noch heute vorhanden, da die installierte Beleuchtung genug Lichtenergie für die phototrophen Organismen zur Verfügung stellt.

Die Abb. 6 zeigt das Ausmaß dieser Vergrünung, welche das ästhetische Erscheinungsbild der Mikwe stark beeinträchtigt. „Die Mikwe wird heute zwar nicht mehr als Ritualbad genutzt, die Besiedlung durch Algen und Pilze widerspricht jedoch dem ursprünglichen Gedanken der Reinheit. Aus diesem Grund sollte der Bewuchs möglichst eingedämmt werden“ (Kunz, 2014).

Ein weiteres Problem dieser Vergrünung ist der entstandene Biofilm, der sich über die Wände bis auf die Treppen erstreckt. Auf diesem „glitschigen“ Film können Besucher leicht ausrutschen und sich bei einem Sturz verletzen.

[k]

[k]



Abb.: 3 Zusammenstellung einiger Bilder der ausgegrabenen Mikwe (bearbeitet nach Asari, 1959)

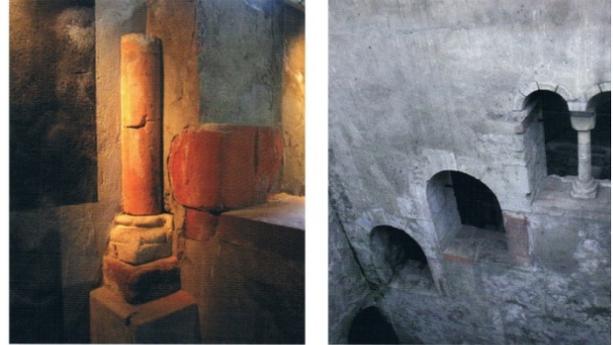


Abb.: 4 oben: Nach der Restaurierung unten: Tauchbecken mit Stufen (bearbeitet nach Schütte, 2012)

2.2 Modifizierung konservatorischer Maßnahmen

2.2.1 Salzverminderungskompressen

Die Testungen erfolgten parallel an beimpften und nicht beimpften Probeplatten, die aus Kalkputz, einer Leimfarbe und einer zusätzlichen dünnen Leimlöse aus Knochenleim hergestellt wurden.

Als Kompressen wurden eingesetzt:

reine Buchencellulose, eine Rezeptur, die nach wie vor zu den am häufigsten eingesetzten Kompressen gehört

Buchencellulose, Sand und Tonmineral; eine Rezeptur die häufig als besonders wirksam beschrieben wird

[k] magerer Kalkputz mit Japanpapier – Zwischenschicht, diese Rezeptur wird in der Praxis eher langfristig als Opferputz aufgebracht.

Als Keimsuspension dienten Schimmelpilzkulturen, die aus Abstrichen von Sonneborn in Kultur gebracht werden konnten (*Aspergillus sydowii*, *Cladosporium sphaerospermum*, *Udocladium sp.* und *Penicillium sp.*), die Platten wurden für eine Woche bei 75% r. F. inkubiert.

Die Versuche wurden alle in einem geschlossenen System durchgeführt, in dem durch Salzlösungen eine relative Luftfeuchte von 75% eingestellt worden war.

Versuchsreihe 1: Keimentwicklung ohne Begleitmaßnahmen

Zum Start des Versuchs wurden von den Oberflächen der beimpften und der unbeimpften Probeplatten mit sterilem Saft Abklatschproben erstellt und kultiviert, um die Ausgangsbelastung (KBE/cm²) auf der Oberfläche zu überprüfen.

Anschließend wurden drei Kompressenrezepturen angesetzt und jeweils eine Probe des Materials auf die Keimbelastung (KBE/g) hin überprüft. Auf jeder der beiden Probeplatten wurden Felder mit den drei Kompressen angelegt und die so präparierten Probekörper bei 75% r. F. und Raumtemperatur inkubiert. Nach 1, 3 und 7 Tagen wurde die Keimbelastung in den Kompressen und unter den Kompressen wie oben beschrieben überprüft. Anschließend wurden die Kompressen vollständig abgenommen und nach 1 weiteren Woche Inkubation bei 75% r. F. erneut die Keimbelastung der Oberfläche der nachgestellten Probeplatten überprüft.

Versuchsreihe 2: Bekämpfung der entstandenen Keimbelastung mit UVC

Zur Überprüfung der Wirksamkeit einer UV-C Bestrahlung auf den in der vorliegenden Situation aktivierten mikrobiellen Befall, wurden die beiden Probekörper jeweils nach der Versuchsdurchführung von Versuch 1 mit UV-C bestrahlt.

Die Lampe war so eingerichtet, dass die Energiemenge bei 2100 mW/m² lag. Die Bestrahlung fand in der Klimabox bei 75% r. F. statt.

Nach 1 Std. (=7.560 J/m²), 3 Std. (=22.680 J/m²). und nach 8 Std. (= 60.480 J/m²) UVC - Bestrahlung wurde die Keimfähigkeit der Zellen mittels Abklatschproben überprüft (KBE/cm²).

In der 3. Versuchsreihe, wurden die Probekörper vorbereitet wie für Versuchsreihe 1 und die oberflächlichen Keime mit Abklatschpräparaten ermittelt. Anschließend wurden beide Probekörper (beimpft und unbeimpft) für 1 Std. mit 2100 W/m² bestrahlt. Dann werden die drei verschiedenen Kompressenrezepturen aufgebracht und die Keimentwicklung nach 24 Std. 3 Tagen und 7 Tagen ermittelt.

2.2.2. Anwendung von UV-C zur Dekontamination in situ und im Laborversuch

Infolge einer Aufnahme der Fußbodenplatten im Heiligen Grab in Gernrode entwickelte sich innerhalb weniger Tage ein ausgeprägter Schimmelbefall auf diesen Bereichen. Was zunächst zur Einstellung der weiteren Arbeiten führte. Quantitative und qualitative Luftanalysen (Nachweis der KBE/m³ mittels Impactionsverfahren mit einem Merck MAS 100 Sampler auf Malzextrakt- und Dichloran Festmedien erlaubten die Bewertung der Belastung).

In situ erfolgte dann eine Bestrahlung mit UV-C für 24 bzw. 48 Stunden, deren Erfolg mittels Messung des Energiegehalts (Adenosintriphosphat) aus Abstrichproben der bestrahlten Oberflächen ermittelt wurde (RLU/cm², Kikoman Lucipack II, Messgerät Lumiterster 100).

Ebenfalls in situ wurde diese UV-C Bestrahlung für 24 Stunden an mit Algen und Moosen bewachsenen Testflächen in der Mikwe ausgeführt. Auch hier erfolgte die Überprüfung jeweils nach weiteren 24 Stunden mittels ATP-Messung.



Ergänzende Untersuchungen an Testplättchen (Sandstein und Mörtel), die zuvor mit definierten Mengen von Algenkulturen aber auch mit axenisch kultivierten Moospflänzchen beimpft worden waren wurden ebenfalls für 24 Stunden der UV-C Bestrahlung ausgesetzt. Hier konnte der Effekt auf die Photosyntheseleistung durch spezifische Messung der Photosyntheseaktivität berührungsfrei mittels PAM und wiederholt an exakt denselben Flächen ermittelt werden. Auf Grund der räumlichen Anordnung der Testflächen innerhalb der Mikwe war diese Untersuchung mittels Pam in situ nicht möglich.

Für die beschriebenen UV- C Bestrahlung wurde eine UV-C Lampe (FD 44 925/30W (E) ww 220 – 240V, 50 – 60 Hz) von Silberberger und Co GmbH verwendet. Es wurde 24 Stunden mit einem Abstand von 30 cm gestrahlt.

[k]

2.2.3. Sauerstoff freie Lagerung

Die Überprüfung der Wachstumshemmung auf Schimmelpilze erfolgte durch Inkubation von Konidien auf Agarfilmen (Malzextraktagar) zwischen Objektträgern und Deckgläsern an der Raumluft sowie unter Sauerstoff freier Atmosphäre (Oxoid Anaerobensystem, jeweils in Anaerobentöpfen. Die Auswertung erfolgte mikroskopisch nach 2, 5, und 7 Tagen Versuchsdauer. Untersuchungen zur Materialverträglichkeit der Lagerung in geschlossenen Systemen, in denen sich mögliche Schadstoffanreicherungen ergeben könnten erfolgten an Farbmittel- und Pigmentaufstrichen auf Papier und Glasträgern in Hausblasenleim. Die Lagerung erfolgte für 21 Tage bei Raumlufttemperatur und 96 % r. F. in Exikatoren. Die Auswertung erfolgte zunächst makroskopisch, aber auch mittels LAB-Farbmesssystem und an den Glasplättchen mittels Spektralphotometer.

2.2.4. Monitoring geeigneter Klimaparameter in situ

Diese Untersuchungen erfolgten über einen Jahreszyklus an geeigneten Bereichen in der Filialkirche in Urschalling, die jeweiligen relativen Luftfeuchten konnten mit ausreichender Genauigkeit über das Anbringen geschlossener Plastikboxen erreicht werden, in die Schalen mit gesättigten Salzlösungen eingebracht wurden. Innerhalb der Boxen erfolgte durch das Labor Ettl und Schuh, München ein Klimamonitoring. Die restauratorische Bewertung auf Malschichtschäden in Folge der Besiedlung durch rosafarbene Bakterien oder Salzausblühungen erfolgte regelmäßig durch einen Restaurator vor Ort (Dipl. Rest. Klaus Klarner, München), ebenfalls durch Herrn Klarner wurde mittels ATP Abstrich auf festgelegten Flächen als Maß für die mikrobielle Aktivität der Energiegehalt gemessen (RLU/cm²).

2.3 Modifizierung konservatorischer Mittel

2.3.1 Kopplung von Bioziden an Festigungsmaterialien

Die eigentliche chemische Kopplung erfolgte an der Universität Göttingen in der Arbeitsgruppe Prof. Vana, im Rahmen einer Bachelorthesis (Hagenow, 2011).

Das Kopplungsprodukt wurde uns zur Verfügung gestellt und zunächst mikroskopisch auf optische Gleichmäßigkeit überprüft. Die biozide Wirkung wurde im Agardiffusionsversuch gegen relevante Mikroorganismen überprüft, die materialtechnischen Eigenschaften wurden an mit dem Material verklebten Glasplättchen bzw. Probeklotzchen mittels Zugversuch mit einer Federwaage getestet. Zur Untersuchung des Schälwiderstandes wurde in Anlehnung an Genkinger, (2001) eine definierte Menge (2% in 50%igem Ethanol) gelöstes CellBen auf einen Objektträger aufgestrichen. Nach dem Trocknen wurde ein handelsüblicher Klebefilm aufgeklebt und mit einer Federwaage senkrecht zur Oberfläche abgezogen. Das Gleiche wurde mit der ungekoppelten Tylose (ebenfalls 2% in 50%igem Ethanol) durchgeführt und die benötigte Kraft anschließend miteinander verglichen. Als nächster Schritt wurde das CellBen in verschiedenen Verhältnissen mit ungekoppelter Tylose vermengt 2%ig in 50%igem Ethanol angesetzt und wie oben beschrieben beprobt.

Für die Klebkraft wurde weiterhin die Kraft der Adhäsion getestet. Auch dieser Versuch wurde in Anlehnung an Glenkinger durchgeführt.

Das gelöste CellBen, die reine Tylose und verschiedene Mischungen aus CellBen und Tylose wurden in einer definierten Schichtdicke auf eine Glasplatte aufgestrichen. Nach dem Trocknen wurden mit doppelseitig klebendem Montageband (Zugkraft >50N) kleine Holzklötzchen mit Haken aufgeklebt und der Klebefilm rings um diese Klötzchen eingeschnitten. Nach der vom Hersteller angegebenen Trocknungszeit des Montagebands wurden die Klötzchen mit einer Federwaage bis zum Abriss senkrecht nach oben gezogen.



[k]

Für die Einschlussverbindungen in Silicananopartikeln erfolgte die Bereitsstellung durch die Arbeitsgruppe von Prof. Behrens, Universität Hannover. Im Rahmen einer Masterthesis an der HAWK (Susanne Herrmanns) wurden die weiteren Testungen zur Wirksamkeit des Gekoppelten Benzalkoniumchlorids ebenfalls im Agardiffusionsversuch aber auch an Deckgläschen, die mit ausgerüstetem Hausenblasenleim bestrichen und mit definierter Keimsuspension beimpft waren und bei 96% r. F.. Im Exikator inkubiert wurden überprüft. Die Auswertung erfolgte hier makroskopisch und unter dem Mikroskop bei 400 x Vergrößerung). Die Materialeigenschaften wurden mittels Messung des Scherwiderstands, der Viskosität und der Biegezugfestigkeit überprüft.

2.4 Entwicklung von Mitteln und Methoden

2.4.1 Alkoholeleminierung nach Kieselsäureesterfestigung

Die Freisetzung Alkohol bei der Reaktion von KSE zur Steinfestigung wurde innerhalb der Anwendung in der Einhausung des Heiligen Grabes in Gernode mittels Drägerröhrchen ohne und mit laufendem Alkoholabsorber gemessen.

2.4.2 Nutzung von Branntkalk zur Vermeidung von Schimmelentwicklung

Die Versuche erfolgten im Labor in durchsichtigen Plastikzylindern. Hier wurden jeweils gleiche Mengen Substrat gegeben (Malzextrakt-Agar), auf das anschließend keimbelastete Erde aus Gernode gestreut wurde.. Der Branntkalk wurde dabei in zwei verschiedenen Varianten eingebracht: einmal vor Aufbringen des Granulats, das als Zwischenschüttung vorgesehen war, aufgestreut, einmal mit dem Granulat vermengt. Die Auswertung konnte makroskopisch nach 7 und 14 Tagen erfolgen.

2.4.3 Einsatz von Grünlicht gegen Algen und Moose

Die Untersuchungen erfolgten im Labor an den zuvor beschriebenen gezielt beimpften Probeklötzchen aus Sandstein und Mörtel. Nach 3 wöchiger Vorkultur wurde jeweils die Hälfte der beimpften Probekörper unter eine Lichtquelle mit grünem Licht, die andere Hälfte unter einer Tageslicht angeglichenen Lampe jeweils im hell/dunkel Wechsel 12/12 h inkubiert. Die Bewertung erfolgte auch hier nach 7 bzw. 14 Tagen Versuchsdauer mittels PAM berührungsfrei.

bzw. an den ebenfalls angesetzten Flüssigkulturen photometrisch mittels Extinktionsmessung bei 640 und 664 nm.

2.4.4 Anwendung von Phagen in situ

Da die Anzucht der fraglichen Archaeobakterien bisher in keiner Arbeitsgruppe längerfristig gelungen ist, konnten diese versuche nur in situ erfolgen. An geeigneten repräsentativen Testflächen in Sonneborn wurden einerseits chemische Hemmstoff aufgebracht (200 ml/m²), andererseits aber auch die durch die DSZM, Göttingen zur Verfügung gestellten Phagen aufgesprüht. Die Überprüfung der Wirksamkeit erfolgte ebenfalls mittels Feststellung der bakteriellen Aktivität über ATP Messung (RLU/cm²).

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1.1 Schadenskartierung in Sonneborn

Wie erwartet wurden den ganzen Sommer und Herbst hindurch sehr hohe relative Luftfeuchten (>80%) im Innenraum gemessen. Erst im November sanken die Werte auf unter 70% r. F.

Die Oberflächentemperaturen bewegten sich größtenteils entsprechend den Raumlufthtemperaturen. Insgesamt lagen sie durchschnittlich leicht (ca. 0,5°C) unter der Raumlufthtemperatur.

Zusätzlich wurden Thermografieaufnahmen des Innenraumes erstellt. Die Außenlufttemperatur lag an diesem Tag bei ~ 9°C, die Innenraumlufthtemperatur bei 13,5° C. Die Oberflächentemperatur der Wände lag laut Messfühler zwischen 13 und 12,5 °C.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass keine besonderen Auffälligkeiten festgestellt wurden. Die niedrigsten Oberflächentemperaturen wurden in den Eckbereichen der Kirche gemessen. Im Chor gab es keine Temperaturunterschiede zwischen besiedelten und unbesiedelten Bereichen.

[k]

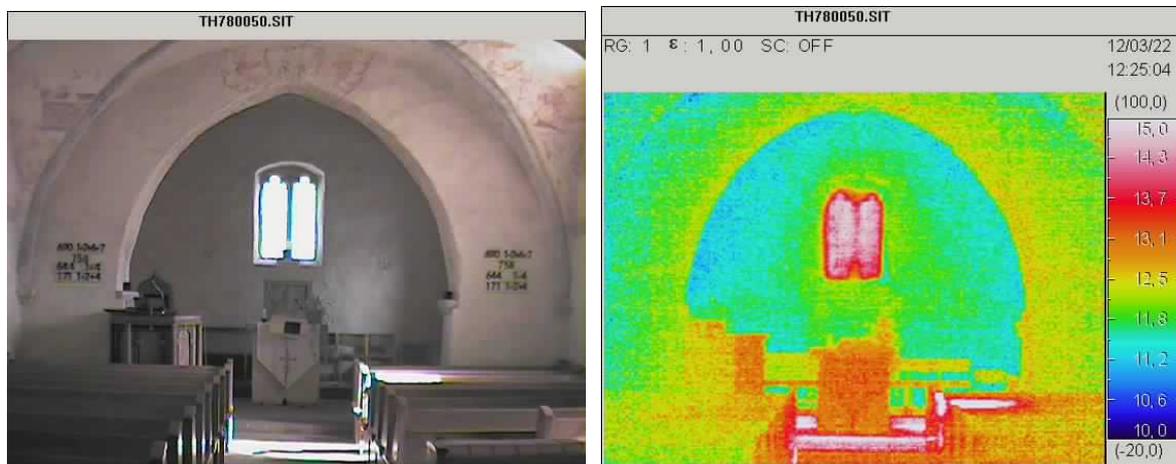


Abb.: 5 Thermografieaufnahme von Westen nach Osten



Abb.: 6 Fotomontage zur Veranschaulichung der Oberflächentemperaturen der Südwand des Chores

Vergleicht man die Werte der Messungen mit der Schadenskartierung und den Thermografieaufnahmen, so zeigen sich Übereinstimmungen der stärker leitenden Zonen mit kälteren Bereichen (möglicherweise bedingt durch Verdunstungskälte) und vorliegenden Schadensphänomenen (abplatzende Tünche, Befall mit Halalkalicoccus).

[k]

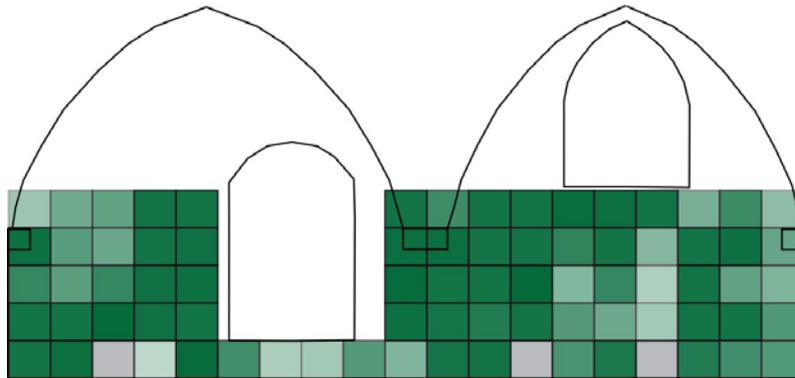


Abb.: 7 Kapazität der Sockelzone der Nordwand des Kirchenschiffes je intensiver die Farbigkeit, desto höher der erreichte Wert.

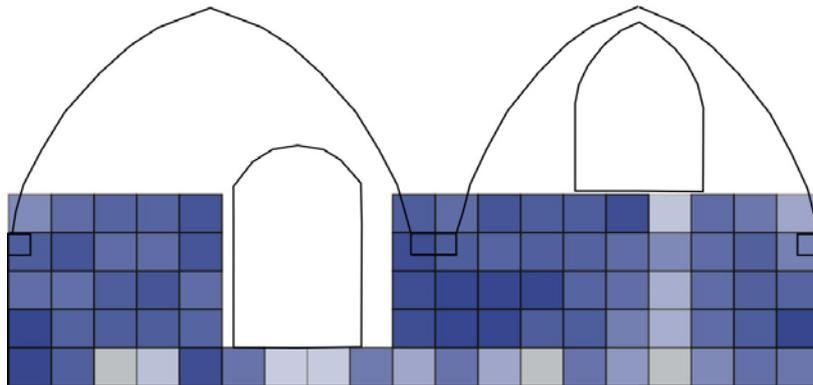
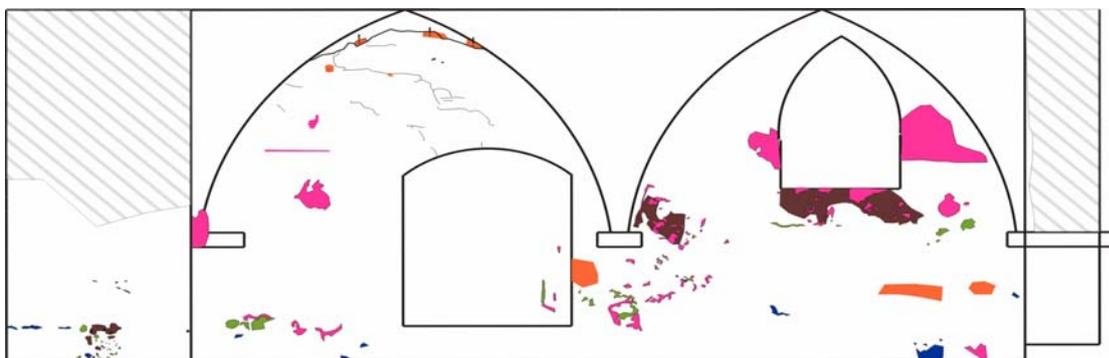


Abb.: 8 Elektrische Leitfähigkeit der Sockelzonen der Nordwand je intensiver die Farbigkeit, desto höher der erreichte Wert



- | | | | |
|---|---|--|---|
|  Halalkalicoccus sp. |  Dunkle Salzkrusten |  Hohlstellen |  Risse, offene Fugen |
|  nicht kartiert |  Fehlstellen im Putz |  Abplatzende Tünche |  Salzausblühungen |

Abb.: 9 Schadenskartierung der Nordwand

3.2 Modifizierung konservatorischer Maßnahmen

3.2.1 Salzverminderungskompresen

Vielfach wurde im Verlauf von Salzverminderungsmaßnahmen eine massive Ausbildung von Schimmelpilz beobachtet. Die mit den Kompresen aufgebrauchte Feuchtigkeit erklärt die Aktivierung der Mikroorganismen, als verwertbare organische Substrate können die bereits als Objektmaterialien vorhandenen organischen Bindemittel oder später aufgebrauchter organische Konsolidierungsmittel, Stäube mit organischen Verunreinigungen aber auch der häufig auf Zellulosebasis aufgebrauchten Kompresenmaterialien selbst dienen.

Hier wurden daher zunächst Laborversuche ausgeführt, in denen die Keimbelastung in ansonsten vergleichbarer Anwendung bei Einsatz organischer Kompresenmaterialien im Vergleich zu Kompresen aus mineralischen Materialien untersucht wurde.

[k] Eine solche Salzreduzierung bedeutet für ein Objekt immer einen relativ hohen Wassereintrag. Es wird daher häufig beobachtet, dass es durch die Kompresenbehandlung zur Aktivierung von mikrobiellen Belastungen kommen kann. In diesem Projekt sollten Begleitmethoden entwickelt werden, die eine solche Aktivierung von Mikroorganismen verhindern und dabei umwelt- und objektverträglich sind.

Als erste Begleitmaßnahme wurde der Einsatz von UVC – Strahlung überprüft. Erste Versuche zur begleitenden UVC- Bestrahlung bei Salzreduzierungskompresen wurden im Rahmen einer BA – Thesis an der HAWK (Herzog, 2008) am Objekt durchgeführt. Diese Versuche sollten nun zunächst unter Laborbedingungen wiederholt werden, um belastbare Ergebnisse zu erhalten. Es sollte herausgearbeitet werden, ob und zu welchem Zeitpunkt der Einsatz einer UVC – Lampe wirksam sein kann.

Für die Versuchsreihe wurde zunächst in einer umfassenden Literaturrecherche ermittelt, welche die gebräuchlichsten und erfolgversprechendsten Kompresenrezepturen zur Salzreduzierung auf Putz sind. Von diesen Rezepturen wurden drei ausgewählt. Es handelte sich hierbei um:

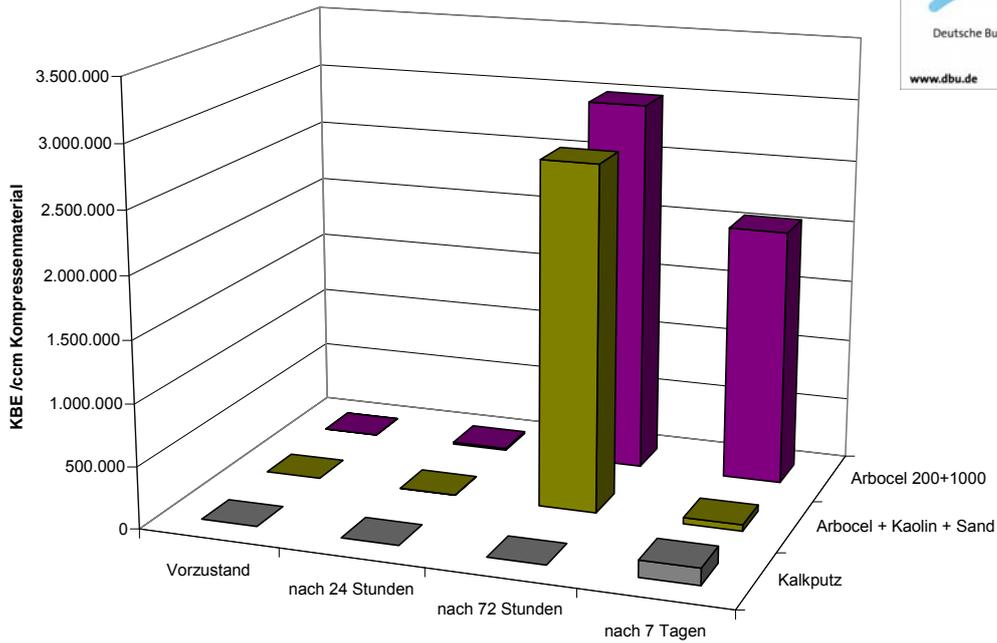
eine Kompresse aus reiner Buchencellulose, eine Rezeptur, die nach wie vor zu den am häufigsten eingesetzten Kompresen gehört

eine Kompresse aus Buchencellulose, Sand und Tonmineral; eine Rezeptur die häufig als besonders wirksam beschrieben wird

eine Kompresse aus magerem Kalkputz mit Japanpapier – Zwischenschicht, diese Rezeptur wird eher langfristig als Opferputz aufgebracht

Alle drei Kompresen wurden auf Probeplatten aufgebracht und unter leicht feuchten (75% r. F.) Bedingungen inkubiert.

Keimbelastung in den Kompressen auf dem unbeimpften Probekörper



[k]

Diagramm 1 Keimbelastung der Kompressen auf unbeimpftem Probekörper

Keimbelastung in den Kompressen auf beimpften Probekörper

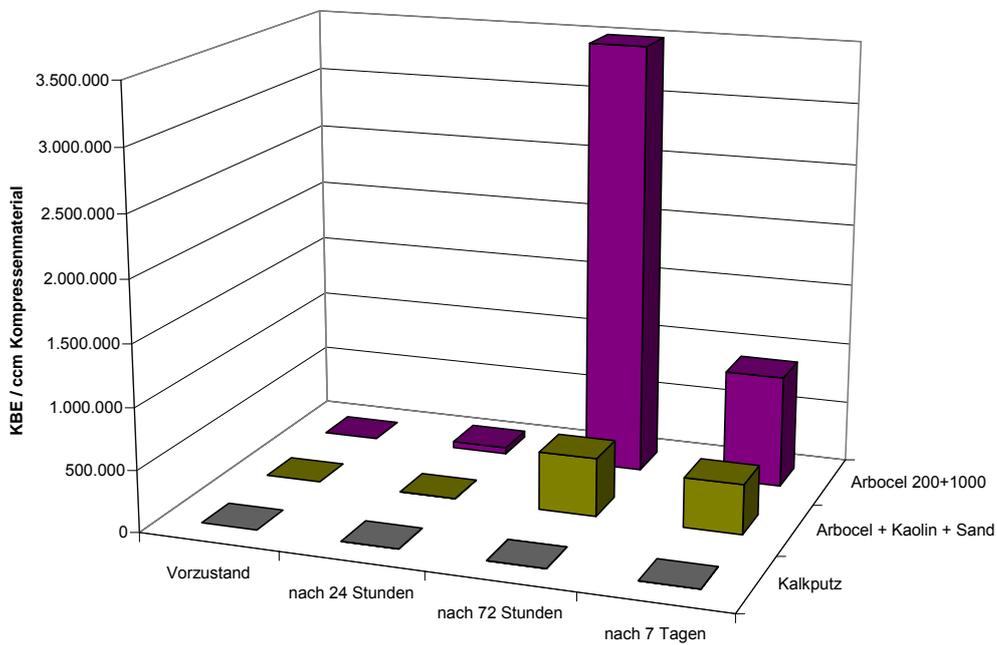


Diagramm 2 Keimbelastung der Kompressen auf beimpftem Probekörper

Keimbelastung unter den Kompressen auf unbeimpfter Oberfläche

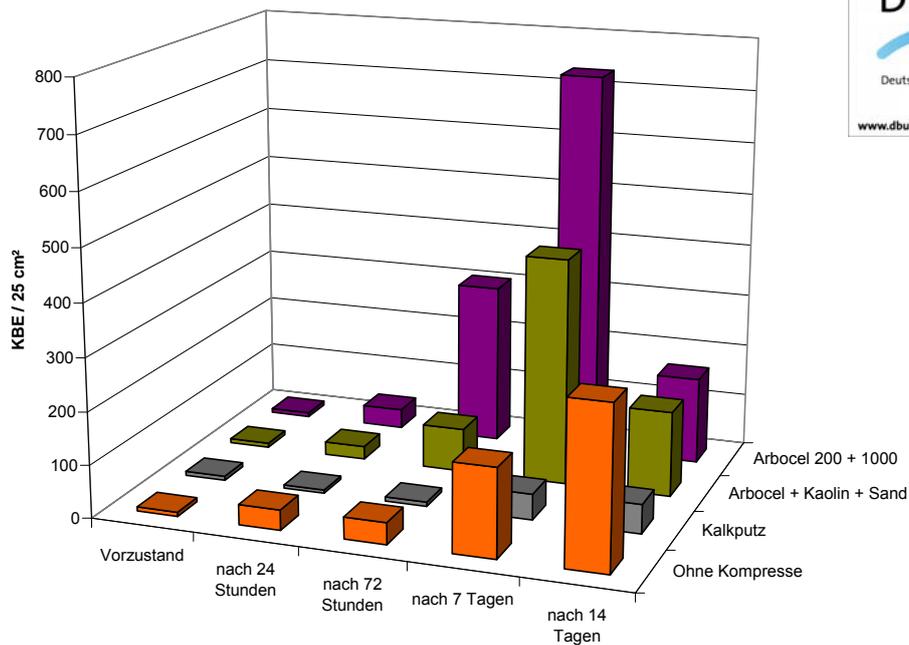


Diagramm 3 Keimbelastung des unbeimpften Probekörpers

Keimbelastung unter den Kompressen auf beimpften Probekörper

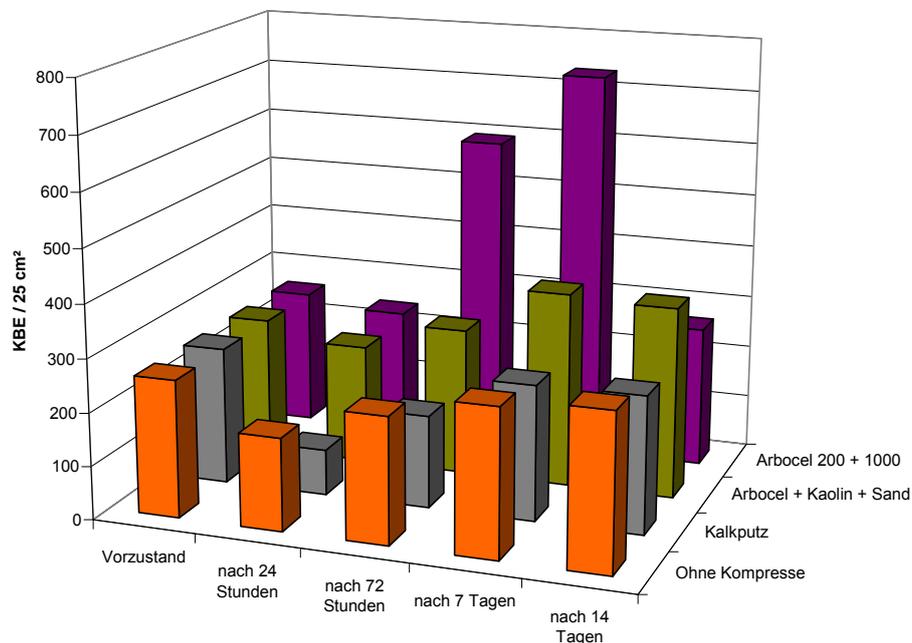


Diagramm 4 Keimbelastung des beimpften Probekörpers

Versuchsreihe 2: Bekämpfung der entstandenen Keimbelastung mit UVC

Zur Überprüfung der Wirksamkeit einer UV-C Bestrahlung auf den in der vorliegenden Situation aktivierten mikrobiellen Befall, wurden die beiden Probekörper jeweils nach der Versuchsdurchführung von Versuch 1 mit UV-C bestrahlt.

Die Versuchsanordnung wurde so gewählt, dass die Energiemenge bei 2100 mW/m² lag. Die Bestrahlung fand in der Klimabox mit der auf 75% r. F. eingestellten Luftfeuchte statt.

Nach 1 Std. (=7.560 J/m²), 3 Std (=22.680 J/m²). und nach 8 Std. (= 60.480 J/m²) UV-C - Bestrahlung wurde die Keimfähigkeit der Zellen mittels Abklatschproben überprüft (Abnehmen der oberflächlichen Keime mit sterilem Samt und Aufbringen dieser auf Nährmedien).

In der Literatur finden sich Angaben für eine 90%ige Abtötung von Schimmelpilzkeimen bei 50% r. F. zwischen 130 und 3000 J/m². Für eine vollständige Abtötung ist mindestens die doppelte Dosis notwendig. Zu beachten ist, dass durch eine sich um die Keime bildende Wasserhaut die benötigte Energierate mit steigender Luftfeuchtigkeit unproportional zunimmt. Von der Firma Howatherm wird zum Beispiel angegeben, dass bei einer relativen Luftfeuchte von 80% gegenüber trockener Luft mit einer um den Faktor 5 geringeren Empfindlichkeit der Schimmelpilzkeime zu rechnen ist.

Es zeigte sich, dass bereits nach dem ersten Messintervall (7.560 J/m²) eine fast vollständige Abtötung unter den herrschenden Bedingungen (18-20°C, 75% r. F.) erreicht werden konnte. Nach 8 Std. Bestrahlung und der damit erreichten Energiemenge von 60.480 J/m² konnten alle Zellen abgetötet werden.

[k]

Als Nebeneffekt der UV-C- Bestrahlung zeigte sich auf den Probepplatten eine starke Vergilbung des Leimüberzugs.

Für **Versuchsreihe 3** wurden die Probekörper wie für Versuchsreihe 1 vorbereitet und die oberflächlichen Keime mit Abklatschpräparaten ermittelt. Anschließend wurden beide Probekörper (beimpft und unbeimpft) für 1 Std. mit 2100 W/m² bestrahlt. Anschließend wurden die drei verschiedenen Kompressenrezepturen aufgebracht und die Keimentwicklung nach 24 Std. 3 Tagen und 7 Tagen ermittelt.

Keimfähigkeit der oberflächlichen Zellen des unbeimpften Probekörpers nach der UVC-Bestrahlung

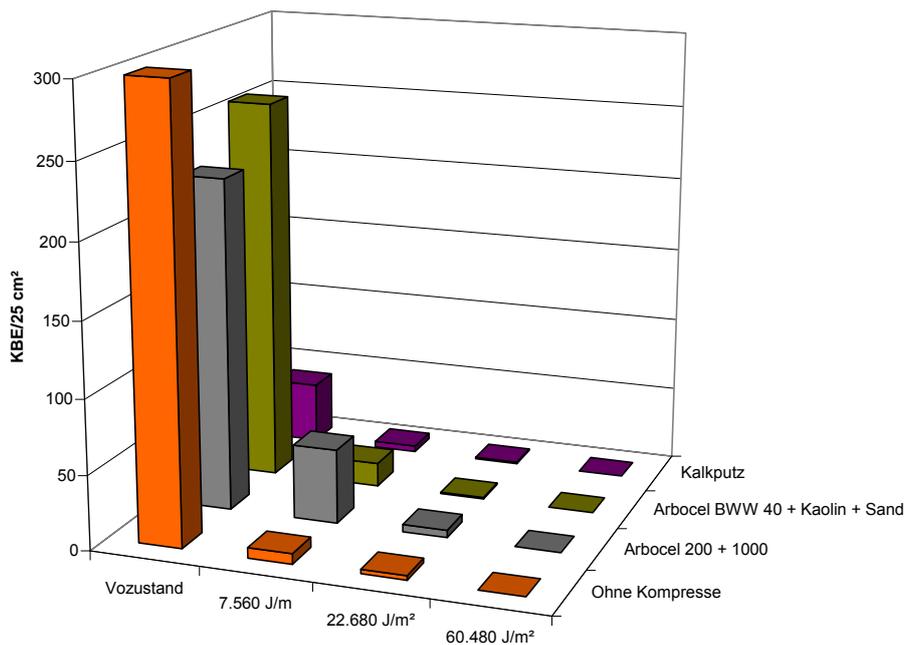


Diagramm 5 Keimbelastung des unbeimpften Probekörpers nach UV-C Behandlung

Mit dieser Arbeitsabfolge wurden wie die erzielten Werte belegen, die besten Ergebnisse erzielt.

3.2.2 UV-C Bestrahlung zur Dekontamination

3.2.2.1 Schimmelbehandlung in situ

[k]

Im Juli 2010 wurden die in Zement verlegten Fußbodenplatten der Vorkammer des Heiligen Grabes aufgenommen, um sie auszutauschen. Es zeigte sich, dass das Erdreich unter diesen Platten vor allem vor der Südwand und vor der Ostwand der Grabkammer stark durchfeuchtet war. Hinzu kam dass es zu diesem Zeitpunkt eine starke Differenz zwischen absoluter Außenluftfeuchte und absoluter Raumlufffeuchte gab, die in Zusammenhang mit der Feuchtigkeit aus dem Fußboden zu einem sprunghaften Anstieg der relativen Raumlufffeuchte in der Einhausung auf Werte zwischen 75% und 78% führte. Als Folge der erhöhten Feuchtigkeit und vermutlich auch durch den –nach Aufnahme der Fußbodenplatten vorhandenen- Kontakt zum Luftsauerstoff, bildete sich innerhalb weniger Stunden ein sichtbarer starker Schimmelpilzbefall auf dem Erdreich des Fußbodens aus. Eine Ausbreitung des Schimmelpilzes auf die Oberflächen des Heiligen Grabes wurde nur in den bodennahen Bereichen der Vorkammer beobachtet. Da zum betreffenden Zeitpunkt gerade Putze und Fugenmörtel entfernt wurden, waren die Oberflächen mit viel Staub und Dreck bedeckt, die dem Schimmel hier vermutlich als Substrat dienten. Die bereits gereinigten restlichen Oberflächen des Heiligen Grabes wiesen augenscheinlich nicht genügend Nährstoffe für eine mikrobielle Besiedlung auf, hier kam es nicht zur sichtbaren Ausbildung eines Befalls. Durch einen schnell eingeleiteten verstärkten Einsatz von Luftentfeuchtern gelang es der bearbeitenden Restauratorin Dipl. Rest. Corinna Grimm relativ rasch die relative Raumlufffeuchte wieder auf Werte zwischen 50% und 60% zu stabilisieren. Ein „Entfernen“ der Feuchtigkeit im Erdreich war jedoch nicht möglich. Die laufenden Restaurierungsmaßnahmen wurden zum Schutz von Mensch und Objekt zunächst eingestellt.

Die HAWK führte zunächst eine Identifizierung der vorliegenden Keime, sowie Maßnahmen zur Erfassung der Keimbelastung und mikrobiellen Aktivität auf den Oberflächen und in der Raumluff durch. Auf dem Erdreich der Vorkammer lag eine Besiedlung von verschiedenen Penicillien (u.a. *P. chrysogenum*, *P. auranthiogriseum complex*, *P. brevicompactum*) und Aspergillen (u.a. *A. restrictus* und *A. versicolor*) vor. Es zeigte sich, dass die Besiedlung –wie zu erwarten- Auswirkungen auf die Keimbelastung der Raumluff hatte. Auf den Oberflächen wurde außer auf den sichtbar besiedelten Bereichen zunächst keine Keimbelastung gemessen.

Luftkeimmessung Stiftskirche Gertrode, Mai 2010

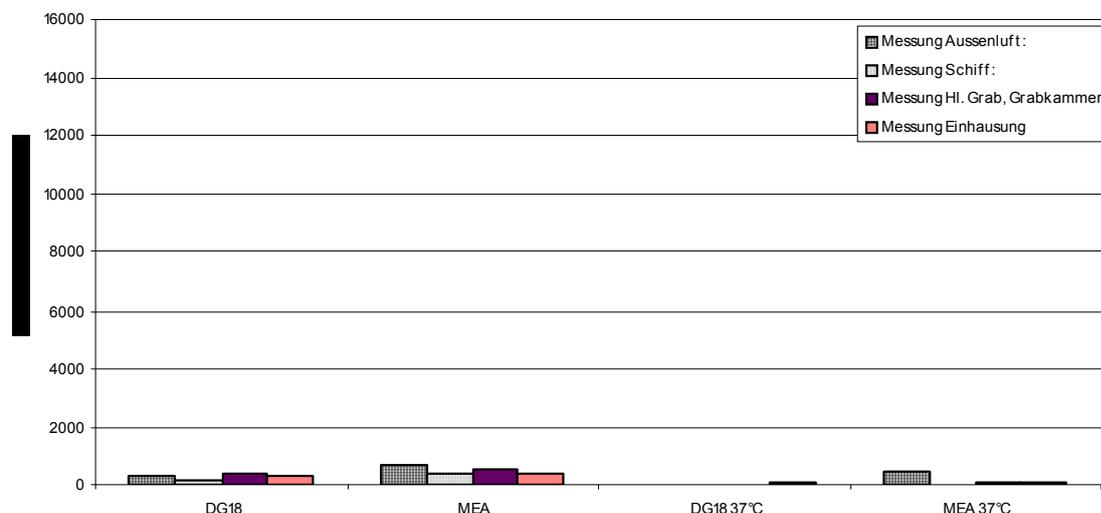


Diagramm 6: Keimbelastung der Raumluff vor Aufnahme der Bodenplatten

Die Messungen ergaben keine direkte Gefährdung des Heiligen Grabes durch

Luftkeimmessung Stiftskirche Gernrode, Juli 2010

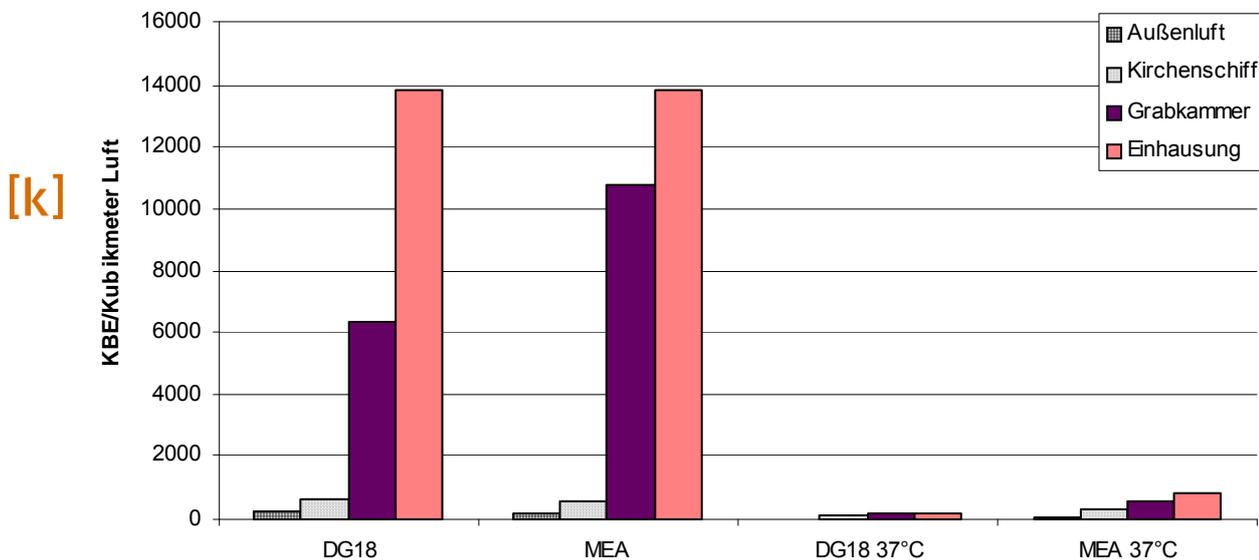


Diagramm 7: Keimbelastung der Raumluft nach Aufnahme der Bodenplatten und Ausbildung des Befalls

Die Messungen ergaben keine direkte Gefährdung des Heiligen Grabes durch den Schimmelpilz gegeben war. Die erhöhten Keimwerte in der Raumluft, stellten jedoch ein potentielles Risiko für Mensch und Objekt dar. Eine weitere restauratorische Bearbeitung der Oberflächen war in der gegebenen Situation nicht möglich, da alle anstehenden Arbeiten (Salzminderung mit feuchten Kompressen, Festigung mit KSE) das Schimmelpilzwachstum begünstigt hätten. Es musste also eine schnell durchführbare Gegenmaßnahme ergriffen werden. Oberste Priorität bei dieser Maßnahme sollte sein, dass sie eine Ausbreitung des Schimmelpilzwachstums verhinderte und gleichzeitig möglichst ungiftig war, um ein sofortiges Weiterarbeiten zu ermöglichen.

Eine Hemmstoffbehandlung wurde aus mehreren Gründen ausgeschlossen. Erstens wäre sie nicht ungiftig gewesen und hätte ArbeiterInnen und künftige BesucherInnen gefährdet. Zweitens kann es immer zu nicht vorhersehbaren Wechselwirkungen zwischen Hemmstoff und Objekt kommen, die gegebenenfalls das Objekt schädigen. Und drittens wäre es beim Auftrag auf das Erdreich zu Verdünnungseffekten gekommen, so dass die richtige Dosierung des Hemmstoffes schwierig gewesen wäre.

Die Wahl fiel auf den Einsatz einer UV-C Lampe. Wie einleitend bereits erwähnt werden UV-C Lampen seit Jahren erfolgreich u.a. in der Medizin zur Sterilisation von Räumen und Oberflächen eingesetzt. Vorteil dieser Methode ist, dass es nach dem Abschalten der Lampe keinerlei Gefährdung für Mensch und Objekt mehr gibt. Die Gefährdung für das Objekt ist auch während der Brennzeit der Lampe als sehr gering einzustufen. Zwar können die UV-C Strahlen theoretisch organische Bestandteile (zum Beispiel Bindemittel oder Pigmente) des Objektes schädigen, die Energiemenge müsste hierfür allerdings schon sehr erheblich sein. Hinzu kam, dass es in dem zu bestrahlenden Bereich weder Überzüge noch Farbfassungen gab. Nachteil der UV-C Bestrahlung ist, dass sie keinerlei präventive Wirkung vorweist. Zu diesem Zeitpunkt wurde erwartet, dass sich die Materialfeuchtigkeit des Erdreichs relativ rasch absenken würde und dem Schimmelpilz damit langfristig die Lebensgrundlage entzogen würde. Außerdem sollte zumindest die oberste Schicht des befallenen Erdreichs entfernt werden, bevor dann ein neuer Fußboden eingebracht würde.

Die besiedelten Bereiche in der Vorkammer wurden zunächst für 24 Stunden aus einem möglichst geringen Abstand (ca. 30-40 cm) bestrahlt. Zum Einsatz kam eine handelsübliche germicidale Leuchtstoffröhre. Die Einhausung wurde während der Brennzeit der Lampe nicht betreten.

Um eine ausreichende Bestrahlungsdauer zur Abtötung von Mikroorganismen mit UV-C zu ermitteln, gibt es in der Literatur für einige Spezies Angaben über die notwendige Energiemenge. Zu beachten ist jedoch, dass die benötigten Energiemengen stark von Faktoren wie der relativen Luftfeuchte abhängen. Der Einfluss dieser Faktoren ist wiederum stark von der Spezies abhängig. So liegt z.B. der D_{90} -Wert für *Aspergillus versicolor* bei niedriger Luftfeuchte bei 158 J/m^2 , bei hoher Luftfeuchte werden 384 J/m^2 für den gleichen Effekt benötigt. Es ist somit nicht möglich die notwendige Energiemenge (resultierend aus Strahlungsintensität und –dauer) zu berechnen, es ist notwendig den Erfolg bei jeder Maßnahme zu überprüfen. Um eine sofortige Aussage über den Erfolg der Maßnahme zu erhalten, wurde dieser mittels Aktivitätsmessung (ATP-Messung) überprüft. Es zeigte sich, dass die Aktivität nach 24 Stunden zwar reduziert, aber noch stark vorhanden war. Die Lampe wurde daraufhin weitere 24 Stunden auf den betroffenen Bereich gerichtet. Die Überprüfung des Erfolgs mittels Aktivitätsmessung zeigte, dass nach der 48 – stündigen Bestrahlung kaum noch messbare Aktivitäten vorhanden waren. Insgesamt gelang es, auf einer Fläche von $5 \times 5 \text{ cm}$ die Aktivität von 60.000 auf 1.000 RLU zu senken.

[k]

Ermittlung der mikrobiellen Aktivität über Nachweis von Adenosinriphosphat

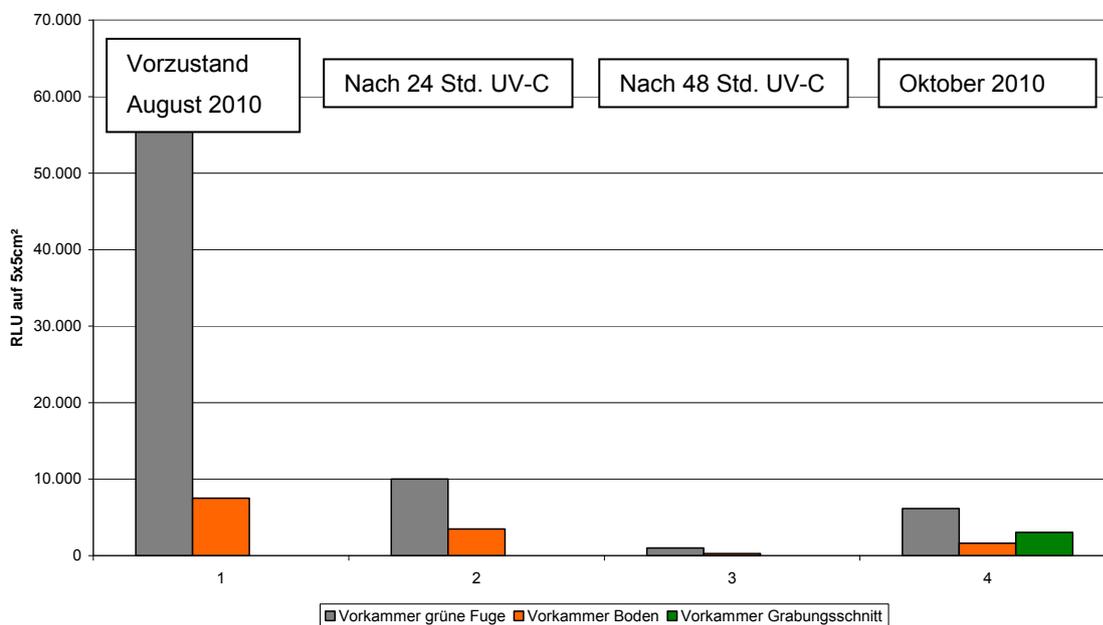


Diagramm 8: Überprüfung der Auswirkung der UV-C-Bestrahlung

Aufgrund archäologischer Befunde verzögerten sich die weiteren Maßnahmen in der Vorkammer unerwartet. Direkt vor der Ostwand der Grabkammer wurde ein ca. 1 m tiefer archäologischer Schnitt im Boden angelegt. Während der Grabung wurde das Erdreich mehrfach von Personen betreten und die aufliegenden Keime aufgewirbelt. Nach Abschluss der Grabung wurde der Boden bis zur Auswertung der Befunde für einige Monate so belassen. Im Oktober 2010 bildete sich in dem Grabungsschnitt erneut ein aktiver Schimmelpilzbefall aus. Messungen der Temperatur und Feuchte zeigten, dass die Raumluft in dem Schnitt deutlich kühler und entsprechend relativ auch feuchter war als in der Umgebung. Erneut wurde eine UV-C Bestrahlung durchgeführt. Eine Aufnahme der Keimbelastung von Raumluft und Oberflächen zeigten, dass das Erdreich in der Vorkammer weiterhin stark mit keimfähigen Zellen belastet war, die jedes Mal beim Betreten in die Raumluft abgegeben wurden. Inzwischen hatten sich viele der aufgewirbelten Keime auf den reliefierten Oberflächen der Grabkammer abgelagert und stellten dort ein erhöhtes Gefahrenpotential für den Erhalt des Objektes dar.

Zusammenfassend konnte die drastische Verringerung der Schimmelpilzbelastung in situ durch die hier gewählte Art der Behandlung mittels UV-C eindeutig belegt werden. Allerdings ist nochmals auf die Überprüfung der Materialverträglichkeit für den jeweiligen Einsatz hinzuweisen.

Auch muss bei der Anwendung gesichert sein, dass sich während der Bestrahlung keine Personen im Einflussbereich der Lampen befinden.

Luftkeimmessung Stiftskirche Gernrode, Oktober 2010

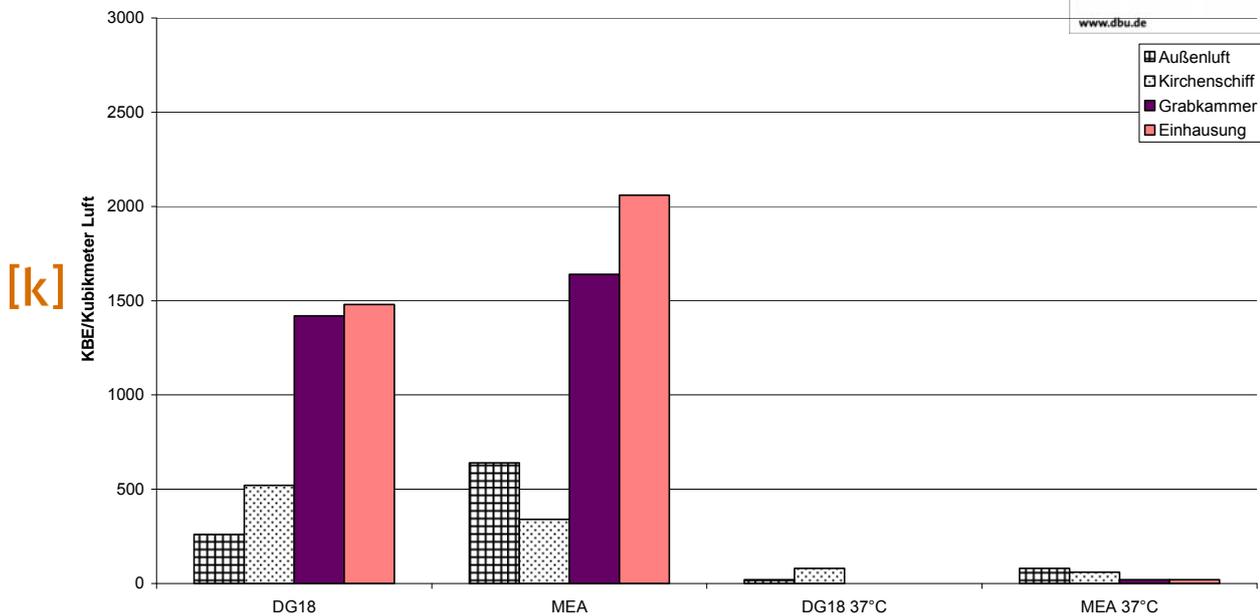


Diagramm 9: Keimbelastung der Raumluft nach ~2 Monaten Schimmelpilzbesiedlung

Gesamtbelastung der Monitoringflächen im Oktober 2010

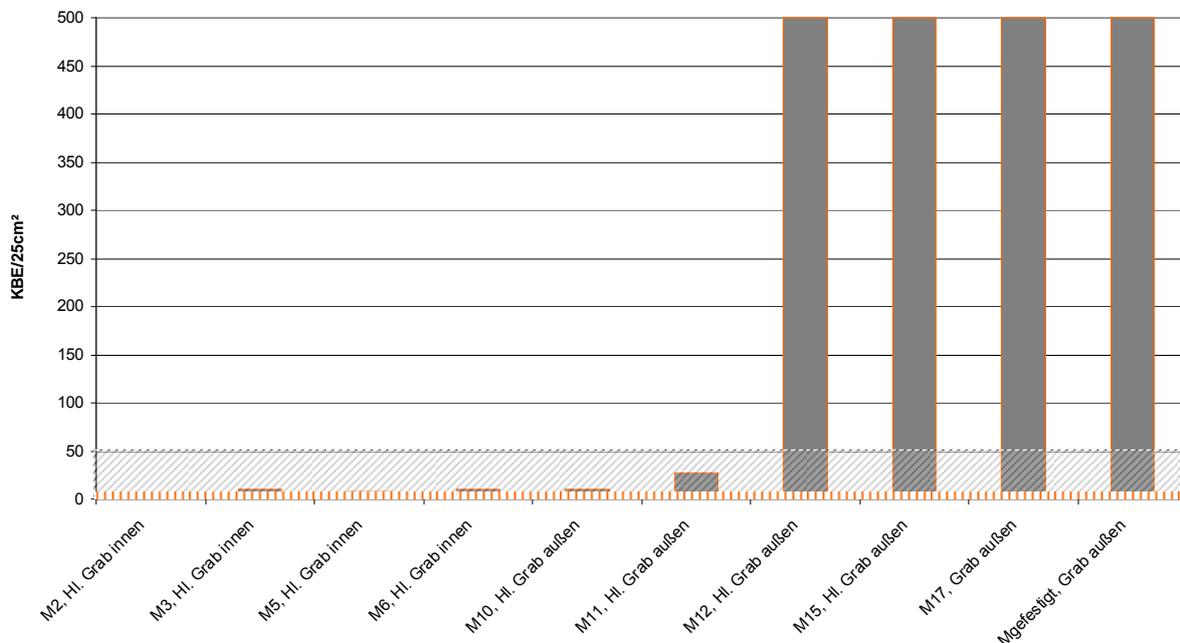


Diagramm 11: Keimbelastung der Oberflächen des Heiligen Grabes nach 2 Monaten erhöhter Keimbelastung in der Raumluft. Besonders entlang des Ganges zur Tür (letzte vier Positionen des Diagramms) sind die Werte stark erhöhte. Eine erhöhte Aktivität war hier nicht messbar, so dass es sich augenscheinlich nur um abgelagertes Keimmateriale handelt.



3.2.2.2 Hemmung von phototropen Organismen

Vielversprechende Ergebnisse für die Bestrahlung mit UV-C konnten auch bei der Anwendung gegen phototrophe Organismen erzielt werden. Ausgehend von den in Mikwe in Köln aufgeworfenen Fragestellungen wurden neben der Anwendung an Testflächen im Objekt ergänzende Laborversuche an gezielt beimpften Mörtel- und Sandsteinplättchen ausgeführt. Die Auswahl der Organismen erfolgte einerseits spezifisch für die Mikwe, andererseits wurden aber auch in anderen vergleichbaren Situationen relevante Arten in die Testungen einbezogen.

Die Laborversuche mit axenisch angezogenen Moosen und aus Göttingen bezogenen axenischen Algenkulturen sowie einer Mischkultur aus der Mikwe ergaben deutliche Reduzierungen der Photosyntheseaktivität durch eine einmalige 24 stündige Behandlung. Die prozentuale Verringerung der mittels PAM bestimmtem Chlorophyllaktivität lag für den über die Versuchsfläche ermittelten Durchschnittswert im Laborversuch bei 73,6 % für Pleurococcus sp. auf den Mörtelproben und im Minimum bei 21,5 % für die Moospflänzchen auf Sandstein.

[k]

Bestrahlung mit UV- C									
Mörtel	vor der Lagerung		nach UV- C Bestrahlung		Sandstein	vor der Lagerung		nach UV- C Bestrahlung	
	Max	Mean	Max	Mean		Max	Mean	Max	Mean
Organismus					Organismus				
Trebouxia									
Absolut [PAM] in [%]	0,819	0,038	0,254	0,019		0,232	0,028	0,121	0,015
			-69	-50,4				-47,8	-44,4
Pleurococcus									
Absolut [PAM] in [%]	0,791	0,078	0,291	0,021		0,293	0,044	0,121	0,018
			-63,2	-73,6				-58,5	-58,6
Chlorella									
Absolut [PAM] in [%]	0,993	0,088	0,625	0,029		0,414	0,091	0,201	0,031
			-37	-67,7				-51,5	-65,8

Tab.: 1 prozentualer Rückgang der Chlorophyllaktivität nach UV-C Bestrahlung

[k]

Bestrahlung mit UV- C				
Mörtel	vor der Lagerung		nach UV- C Bestrahlung	
	Max	Mean	Max	Mean
Organismus				
Mikwe				
Absolut [PAM] in [%]	0,996	0,091	0,515 -48,3	0,028 -69,6

Bestrahlung mit UV- C				
Sandstein	vor der Lagerung		nach UV- C Bestrahlung	
	Max	Mean	Max	Mean
Organismus				
Mikwe				
Absolut [PAM] in [%]	0,366	0,023	0,135 -63	0,013 -41,6

Bestrahlung mit UV- C				
Mörtel	vor der Lagerung		nach UV- C Bestrahlung	
	Max	Mean	Max	Mean
Organismus				
Moos				
Absolut [PAM] in [%]	0,976	0,027	0,261 -73,2	0,013 -52,8

Bestrahlung mit UV- C				
Sandstein	vor der Lagerung		nach UV- C Bestrahlung	
	Max	Mean	Max	Mean
Organismus				
Moos				
Absolut [PAM] in [%]	0,892	0,018	0,449 -49,6	0,014 -21,5

Tab.. 2 prozentuale Verringerung des Chlorophyllgehalts nach UV-C Bestrahlung



[k]

Abb.: 10 Testflächen für die UV-C Bestrahlung in der Mikwe

Auch bei der vergleichbaren Anwendung in der Mikwe wurden entsprechende Verringerungen nachgewiesen. Hier sind zum Vergleich die Werte ohne UV-C Bestrahlung von September 2012 den Werten mit UV-C Bestrahlung von September 2013 gegenübergestellt worden.

Wegen der Raumgeometrie im Objekt waren hier Messungen mit der PAM nicht möglich, hier können daher nur die Werte für den Energiegehalt der Flächen (RLU/4 cm²) angegeben werden.

An einigen Flächen waren vor den ersten Messungen zudem verschiedene Hemmstoffe appliziert worden. Auch an den Testflächen in der Mikwe ergaben sich mit einer Ausnahme Verringerungen der Aktivität (RLU/4 cm²) zwischen 97,0 und 39,1 %.

Sowohl in Laborversuchen wie auch in situ ließ sich die gute Wirkung der UV-C Applikation belegen. Eine Anwendung muss allerdings auf Bereiche begrenzt bleiben, in denen keine Materialschädigungen durch die UV-C Strahlung zu erwarten ist. Im Einzelfall müssen hier entsprechende Testungen zur Verträglichkeit erfolgen. Bei den in der Mikwe exponierten Oberflächen handelt es sich aber zu über 90 % der Flächen um Putze aus den 1960er Jahren, somit ist die Anwendung hier problemlos möglich, aus rein praktischen Erwägungen wird sie vermutlich an den jeweiligen Schließtagen erfolgen..

3.2.3 Sauerstoff freie Lagerung

Arbeitsschritte, die notwendiger Weise mit einer Erhöhung der Luft- oder auch Materialfeuchte einhergehen, führen häufig zu einer Aktivierung und damit auch Ausbreitung mikrobiellen Befalls. Zu nennen sind hier neben den bereits ausgeführten Salzverminderungskompressen auch Techniken der Glättung von Objekten, die an Gemälden aber Textilien ausgeführt werden. Ebenso führt das Einbringen von Festigungsmitteln in wässriger Lösung, also z. B. von tierischen Leimen aber auch Zellulosederivaten und wässrigen Kunststoffdispersionen, zur Gefährdung der Objekte, da hier gleichzeitig mit der für mikrobielle Aktivität erforderlichen Feuchte auch leicht verwertbare organische Substrate eingebracht werden. Die zuvor beschriebene UV-C Bestrahlung verbietet sich für diese Objektgruppen selbstverständlich. Daher wurde hier nach anderen Verfahrensweisen gesucht, um eine Aktivierung von Mikroben zu verhindern.

In derartigen Situationen kann durch den Entzug von Sauerstoff zumindest das Wachstum von Schimmelpilzen verhindert werden. Für den Versuch wurden Schimmelpilzkonidien (umgangssprachlich Sporen) an die Kante von Nähragar gebracht, der sich zwischen einem Objektträger und einem Deckgläschen befand. Somit ließ sich durch direkte mikroskopische Analyse die Entwicklung der Konidien weiterverfolgen.

Zu diesem Zweck sind die Objekte in geeignete Behälter oder Umhüllungen einzubringen, die für das Aufrechterhalten der Sauerstoff freien Lagerungssituation sorgen, nachdem diese z. B. durch Fluten mit reinem Stickstoff oder die chemische Absorption von Sauerstoff hergestellt wurde. Allerdings ist klar herauszustellen, dass diese Methode –anders als beim Einsatz gegen Insekten- zwar das Wachstum von Schimmel verhindert, jedoch nicht zum Absterben von Zellen führt.

Die Versuche wurden durch Sauerstoffentzug mittels Oxoid Anaerobic System BR0038B in geschlossenen Anaerobenbehältern ausgeführt, lassen sich aber für größere Formate auch mit absolutluftdichten Verpackungsmaterialien durchführen.

Eurotium sp. Isolat aus Delligsen nach 2 Tagen

[k]

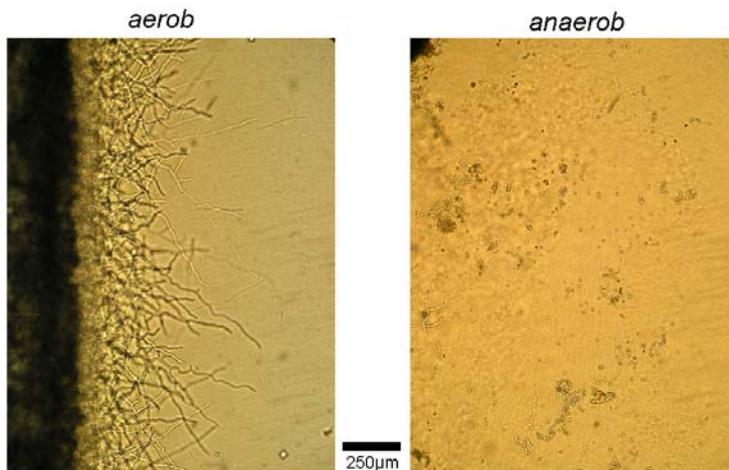


Abb.:11 *Eurotium sp.* nach 2 Tagen Kulturdauer aerob/anaerob

Die Gegenüberstellung der Entwicklung mit und ohne Sauerstoff zeigt bereits nach 2 Tagen Versuchsdauer für das Isolat aus der Ev. Kirche in Delligsen deutliche Myzelbildung unter Sauerstoffeinfluss, bei Sauerstoff freier Lagerung konnte dagegen ein Auskeimen der Konidien nicht beobachtet werden.

Vergleichbare Ergebnisse zeigt die Aufnahme für das Isolat aus der Klosterkirche Oehlinghausen, hier konnten auch nach 7 Tagen anaerober Lagerung keine auskeimenden Konidien festgestellt werden, während sich bei Lagerung unter Sauerstoff eindeutig Hyphen ausgebildet hatten.

Eurotium sp. Isolat aus Oehlinghausen

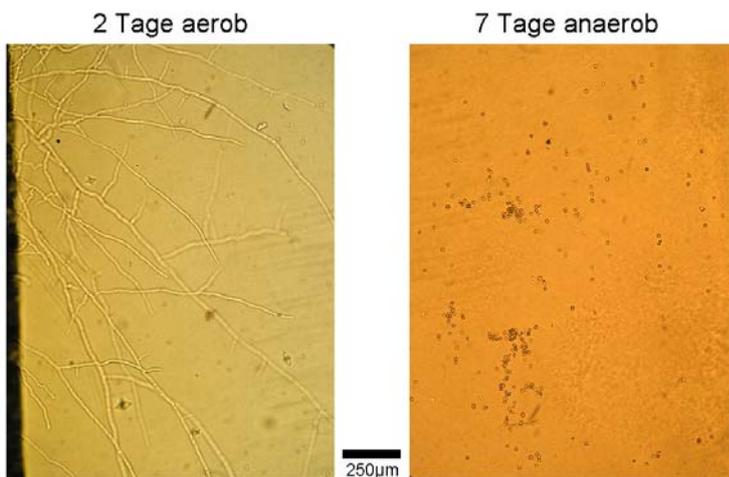


Abb.:12 *Eurotium sp.* nach 2 Tagen Kulturdauer aerob/anaerob

Obwohl die Effektivität der Maßnahme eindeutig belegt werden konnte, sich mögliche Materialveränderungen zu überprüfen. Hinweise auf Schädigungen durch Lagerung in luftdichten „Verpackungen“ ergaben sich für gealterte Papiere (, die aus den Reaktionen mit bereits ausgebildeten Abbauprodukten resultieren könnten (Strlič und Thomas, 2011).

Aus diesem Grund wurden Versuche zur möglichen Materialschädigung bei Lagerung in geschlossenen Behältnissen ausgeführt, wobei hier als Gefährdungssituation der Zustand mit frisch

eingebachten tierischen Bindemitteln –hier wurde die potentielle Freisetzung von Schwefel als gefährdendes Agens angenommen- als worst case initiiert wurde.

Ziel dieses Versuchs war es, die unbedenkliche Übertragbarkeit einer sauerstofffreien Lagerung für die Behandlung von mikrobiell befallendem Kulturgut zu prüfen.

Der Grundgedanke ist hierbei, dass das Ersetzen der Raumluft innerhalb eines begrenzten Volumens durch Inertgase, wie beispielsweise Stickstoff, aeroben Lebewesen die Lebensgrundlage entzogen und bei ausreichend langer Wirkdauer eine Abtötung herbeigeführt wird.



Durch Berichte über Farbveränderungen an Kunstobjekten unter diesen anaeroben Bedingungen gilt es zunächst, mögliche Wechselwirkungen zwischen Gas und Farbmittel auszuschließen.

[k] Während zweier Workshops wurde über den Einsatz von Spezialrahmen für sauerstofffreie Aufbewahrung von Kunstobjekten in der Tate-Gallery in England informiert (Thomas et al., 2009). Es wurde berichtet, dass die verwendeten Rahmen positiven Einfluss auf die in ihnen aufbewahrten Objekte haben. So findet ein verlangsamter Alterungsprozess statt, der sich beispielsweise in einem reduzierten oxidativen Materialabbau zeigt. Jedoch wurde auch eine auffällige Veränderung einiger Farbmittel innerhalb der Rahmen festgestellt. Es soll nun untersucht werden, ob für eine sauerstofffreie Aufbewahrung verwendbare Gase eine chemische Reaktion mit den Pigmenten oder Farbstoffen hervorrufen und so zu veränderten Farbwahrnehmungen führten.

Grundsätzlich sollten in eine luftdicht schließende Kammer für zwei spektrometrische Messmethoden aufbereitete Farbmittelproben eingebracht werden. Die in der Kammer enthaltene Raumluft soll hierbei für einen längeren Zeitraum durch Stickstoff ersetzt werden. Es soll festgestellt werden, ob es zu einer Materialveränderung der Proben kommt. Als Referenz hierzu soll eine identische Zusammenstellung der Proben unter normaler Raumluftzusammensetzung aufbewahrt werden. Im Vergleich der unterschiedlich behandelten Proben können Aussagen über stickstoffbedingte Farbveränderungen getroffen werden.

Für den Versuch sind solche Pigmente und Farbstoffen von Interesse, die für Veränderungen durch äußere Einflüsse bekannt sind. Bei einer Literaturrecherche und durch eine kleine Umfrage innerhalb der einzelnen Fachrichtungen an der HAWK hat sich gezeigt, dass vor allem kupferhaltige, bleihaltige und quecksilberhaltige Pigmente, kobalthaltige Gläser sowie einige Farbstoffe als reaktive beziehungsweise chemisch instabile Farbmittel und gleichzeitig durch weite Verbreitung an den unterschiedlichsten Kunst- und Kulturobjekten bekannt sind. Es wurden exemplarisch drei verbreitete Farbstoffen sowie sieben gebräuchliche Pigmente ausgewählt.

Wichtigstes Kriterium bei der Auswahl eines Bindemittels für den Versuchs war die gängige Anwendung des Materials sowie die Verträglichkeit mit den Pigmenten und Farblacken sowie mit der Messmethode zum Erfassen der potenziellen Farbveränderung. Es macht keinen Sinn, Materialien zu untersuchen, die in der Praxis nicht verwendet werden oder die aufgrund ihrer Eigenfarbe oder benötigten Schichtdicke eine Messung mit dem Photometer und dem Farbmessgerät verfälschen. Das Bindemittel sollte deshalb farbneutral sein, die Farbwirkung des Farbmittels nicht beeinträchtigen und auch bei geringer Sichtstärke eine hohe Klebkraft aufweisen.

Aus den genannten Gründen wurde Störleim in die Untersuchungsreihe aufgenommen.

Störleim, welcher als höchst wertigster Glutinleim gilt, besitzt eine geringe Eigenfarbe und ist nach der Trocknung sehr elastisch. Er ist in höheren Konzentrationen niedrig-viskos und besitzt auch niedrig konzentriert eine sehr gute Klebkraft. Er wird aus der inneren Membran der Schwimmblase der Fisch-Art Beluga (Hausen, Stör, Sterlet) hergestellt.

Ausgehend von dem Untersuchungsziel und in Kenntnis der für die Veränderung von Pigmenten mitbestimmenden Faktoren werden folgende Parameter für den Versuch festgelegt:

[k]

Versuchsparameter:	Für den Versuch verwendet:
Inertgase	Hochreiner Stickstoff
Farbmittel: Pigmente und Farbstoffe	Bleiweiß, Massicot, Mennige, Zinnober, Smalte, Azurit, Malachit, Krapplack, Rotholz, Indigo
Bindemittel	Störleim/ Wasser
Trägermaterial	Glas (Objektträger)/ Säurefreies Papier
Luftfeuchtigkeit	92%, über Natriumcarbonat
Temperatur	Innenraumtemperatur
Licht	dem Tageslicht ausgesetzt dunkel
Einwirkdauer	26 Tage

Tab.. 3 Übersicht der Versuchsparameter und ihr Verwendungszweck

Probenkennung

A: Diese Gruppe umfasst 11 Proben. Es wurden 10 Farbmittel gebunden in Störleim sowie 1 Referenz des reinen Leims auf gläserne Objektträger aufgebracht. Die auf einer Glasplatte platzierten Proben werden während der Versuchsdurchführung in normaler Raumluft aufbewahrt und hierbei dem Tageslicht ausgesetzt. Die Proben dieser Fraktion werden mittels Farbmessgerät bewertet. (Probe Nr.: 24, 28, 32, 36, 40, 44, 48, 52, 56, 60, 64)

B: Es handelt sich um 11 Proben. 10 Farbmittel gebunden in Störleim sowie 1 Referenz des reinen Leims wurden hierfür auf gläserne Objektträger aufgebracht. Die auf einer Glasplatte platzierten Proben werden während der Versuchsdurchführung in der Stickstoffkammer aufbewahrt und hierbei dem Tageslicht ausgesetzt. Die Proben dieser Gruppe werden mittels Farbmessgerät bewertet. (Probe Nr.: 26, 30, 34, 38, 42, 46, 50, 54, 58, 62, 66)

C: Diese Gruppe besteht aus 11 Proben. Auf gläserne Objektträger wurden 10 Farbmittel gebunden in Störleim sowie 1 Referenz des reinen Leims aufgebracht. Die in einer Pappschachtel deponierten Proben werden während der Versuchsdurchführung in normaler Raumluft aufbewahrt und hierbei vom Tageslicht abgeschirmt. Die Proben dieser Gruppe werden mittels Farbmessgerät beurteilt. (Probe Nr.: 23, 27, 31, 35, 39, 43, 47, 51, 55, 59, 63)

D: Dieser Teil umfasst 7 Proben. Es wurden 6 Farbmittel auf Objektträgern fixierte Papiere geschwemmt sowie 1 Referenz des reinen Papiers vorbereitet. Die in einer Pappschachtel untergebrachten Proben werden während der Versuchsdurchführung in normaler Raumluft aufbewahrt und hierbei vor dem Tageslicht geschützt. Die Proben dieser Fraktion werden mit dem Farbmessgerät bewertet. (Probe Nr.: 67, 69, 71, 73, 75, 77, 79)

E: Diese Gruppe wird aus 11 Proben gebildet. Es wurden 10 Farbmittel gebunden in Störleim sowie 1 Referenz des reinen Leims auf gläserne Objektträger, welche zwecks Messung mit dem Photometer

zu schmalen Streifen zugeschnitten wurden, aufgebracht. Die in einer Pappschachtel untergebrachten Proben werden während der Versuchsdurchführung in normaler Raumluft aufbewahrt und hierbei vom Tageslicht abgeschirmt. (Probe Nr.: 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19, 21)



F: Es handelt sich hierbei um 11 Proben. Auf gläserne Objektträger wurden 10 Farbmittel gebunden in Störleim sowie 1 Referenz des reinen Leims aufgebracht. Die Proben werden während der Versuchsdurchführung in einer Stickstoffatmosphäre, in einer Pappschachtel aufbewahrt und hierbei vom Tageslicht abgeschirmt. Die Proben dieser Gruppe werden mit dem Farbmessgerät geprüft. (Probe Nr.: 25, 29, 33, 37, 41, 45, 49, 53, 57, 61, 65)

[k]

G: Dieser Teil umfasst 7 Proben. Es wurden 6 Farbmittel auf Papier aufgeschwemmt sowie 1 Referenz des reinen Papiers auf Objektträgern fixiert. Die in einer Pappschachtel untergebrachten Proben werden während der Versuchsdurchführung in der Stickstoffkammer aufbewahrt und hierbei vor dem Tageslicht geschützt. Die Proben dieser Fraktion werden mittels Farbmessgerät bewertet. (Probe Nr.: 68, 70, 72, 74, 76, 78, 80)

H: Diese Gruppe umfasst 11 Proben. Es wurden 10 Farbmittel gebunden in Störleim sowie 1 Referenz des reinen Leims auf gläserne Objektträger, welche zwecks Messung mit dem Photometer zu schmalen Streifen zugeschnitten wurden, aufgebracht. Die in einer Pappschachtel untergebrachten Proben werden während der Versuchsdurchführung in einer Stickstoffatmosphäre aufbewahrt und hierbei vom Tageslicht abgeschirmt. (Probe Nr.: 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20)

Nach einer Versuchsdauer von 26 Tagen wurden die Proben optisch beurteilt und anschließend mit dem Farbmessgerät gemessen.

In der optischen Beurteilung wird deutlich, dass sich die Proben des gelben, bleihaltigen Pigments Massicot (Probe 28 und 30) farblich stark verändert haben. Die Farbfilme auf den Objektträgern, die dem Tageslicht ausgesetzt waren, sind besonders in den Randbereichen dunkler und bräunlicher geworden

Weiter wurde beobachtet, dass es ausschließlich bei Proben mit Rotholz als Farbstoff zu Rissbildungen und Ablösungen des Farbfilms vom Objektträger gekommen ist

Weite nennenswerte Farbveränderungen konnten durch bloße Betrachtung nicht festgestellt werden.

Die Messdaten bestätigen die bereits ohne Hilfsmittel zu beobachtenden Verfärbungen der Proben 27-30. Verdunkelt aufbewahrte Proben sind nach der Versuchsdauer heller und zeigen eine leichte Farbverschiebung in den gelb-grün Bereich. Proben, die dem Tageslicht ausgesetzt waren, sind deutlich dunkler und verschieben sich in den rot-blau Bereich, wodurch sie insgesamt bräunlich erscheinen. Diese Veränderungen sind typisch für das bleihaltige Pigment und spiegeln seine Lichtempfindlichkeit deutlich wider. Die Referenzen mit reinem Bindemittel (Probe 63-66) zeigen die geringste Veränderung und belegt damit, dass Abweichungen der Messergebnisse auf das jeweilige Farbmittel zurückzuführen sind.

Alle anderen Proben, bei denen die Farben direkt auf die Objektträger aufgebracht wurden (Proben A, B, C und F/ Proben 23-66), weisen vergleichend zwar leichte Wertabweichungen auf, allerdings sind diese relativ gering (unter 2 Abs) und lassen zudem keine Präferenz der Ursachen erkennen. So lässt sich nicht erkennen, ob das Aufbewahren in der Stickstoffatmosphäre oder in der Raumluft zu stärkeren Veränderung geführt hat. Ebenso unklar sind die Ergebnisse in Hinsicht auf den Lichteintrag. Allerdings besagt das Unterschreiten der Messwertgrenze von unter 2 Abs lediglich, dass die Veränderungen mit dem menschlichen Auge nicht wahrnehmbar sind jedoch nicht, dass keine Veränderung erfolgt ist. Berücksichtigt man nun noch die relativ kurze Einwirkphase während der die Veränderungen an den Farbmitteln nur im sehr geringen Ausmaß stattfinden konnten, wird deutlich, dass auch die geringen Abweichungen trotz ihrer fehlenden Prägnanz als Hinweise für tatsächlich vorhandene Farbveränderungen zu verstehen sind.

Unter den Proben, bei denen das Farbmittel auf Papier aufgebracht wurde (Proben D und G/ Proben 67-80), weist Smalte leichte und Rotholz starke Veränderungen auf. Die Messdaten zeigen, dass Smalte heller und weniger blau erscheint. Da jedoch beide Proben dieses Pigments, sowohl unter Stickstoff als auch unter normalen Bedingungen, ähnliche Veränderungen aufweisen, ist davon auszugehen, dass es durch Verlust des ungebundenen Pigments zu den Veränderungen gekommen ist.

Anders verhält es sich bei Probe 76, die sich mit einer Veränderung von 4 Abs deutlich von den anderen Proben abhebt. Die Messwerte zeigen, dass sich der Farbstoff Rotholz verdunkelt und eine Farbverschiebung in den blau-grün Bereich stattgefunden hat.

Die beiden Referenzen, Proben des reinen Papiers (Probe 79 und 80), zeigen insgesamt nur geringe Farbveränderungen. Allerdings ist im direkten Vergleich, der in unterschiedlicher Umgebungsluft aufbewahrten Proben, eine 6 x stärkere Veränderung für die in der Kammer aufbewahrte Probe zu verzeichnen. Die übrigen Proben dieser Gruppe (Probeset D und G) zeigen ansonsten nur leichte Wertabweichungen, die keine Tendenz in der Ursache erkennen lassen, wodurch die zwischen den Referenzen erkennbare stärkere Veränderung innerhalb der Versuchskammer keinesfalls überbewertet werden darf.

Vergleicht man die Farbveränderung von Probensets E und H sowie C und F untereinander, erhält man Aufschluss über den Einfluss der Luftzusammensetzung, da es sich jeweils um identisch angefertigte Proben handelt, die unterschiedlichen Umgebungsbedingungen ausgesetzt waren. Es wird deutlich, dass sich anhand der Farbwertmessung keine eindeutige Beeinflussung des Probenmaterials durch die Zusammensetzung der Umgebungsluft feststellen lässt. Jedoch zeigen die Ergebnisse der Photometermessung, dass tendenziell eine stärkere Veränderung der Farbmittel unter Stickstoffeinfluss beziehungsweise durch die Aufbewahrung in der Stickstoffkammer zu beobachten sind.

[k]



Abb.: 13 Deutlich sichtbare Farbveränderungen der Proben 27-30

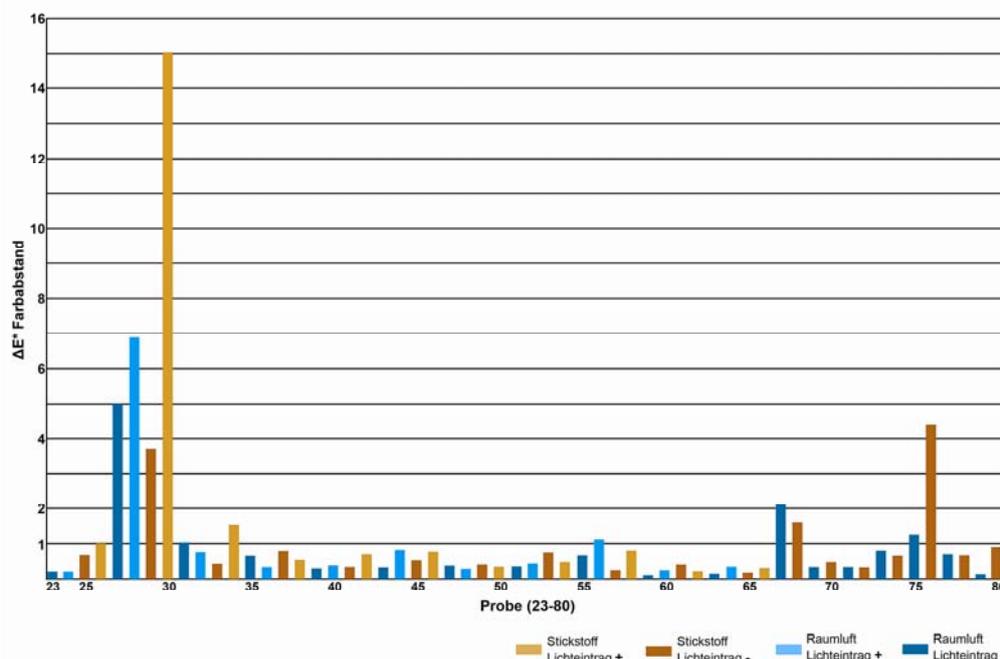


Diagramm 12. Übersichtsdiagramm der berechneten Farbabstände der Proben 23 – 80.

Aus den photometrisch ermittelten Messwerten vor und nach der Begasung wurden zunächst die Differenzwerte berechnet und anschließend der jeweilige Mittelwert bestimmt.

Zur besseren Veranschaulichung wurden diese Daten in einem Balkendiagramm zusammengeführt.

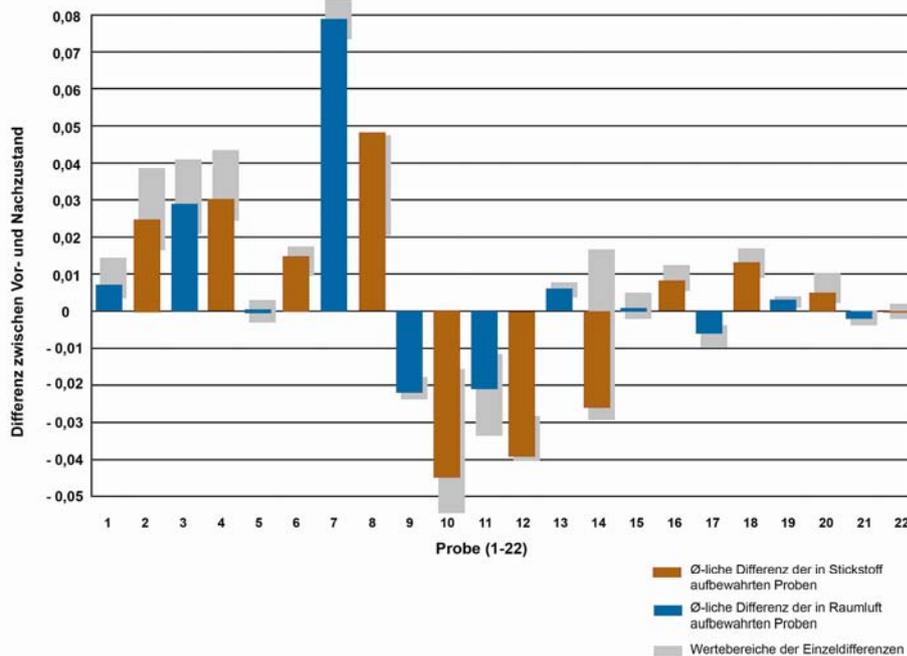


Diagramm 13 Differenzen zwischen Vor- und Nachzustand der Photometermessung.

Als wichtigstes Ergebnis dieses Versuchs ist festzuhalten, dass es zu Farbveränderungen durch die Aufbewahrung im Inneren einer Stickstoffkammer gekommen ist. Diese überraschende Erkenntnis rückt die Frage nach der Ursache hierfür in den Mittelpunkt.

Möglichen Gründe für die unterschiedlichen Ergebnisse, könnten neben dem Stickstoff als Ursache weitere Ursachen für die dokumentierte Farbveränderungen gesehen werden.

Durch den Einsatz des Sauerstoffabsorbers während der Spülphase konnte sich kurzfristig ein H_2/CO_2 -Gasgemisch in der Kammer ausbreiten. Da allerdings das gesamte Raumvolumen keine 24 Stunden später bereits wieder durch Stickstoff ausgetauscht wurde, ist eine Beeinflussung der Farbstoffe durch das freigesetzte Schadgasgemisch eher unwahrscheinlich.

Ein weiterer Faktor, der zur stärkeren Farbveränderung im Inneren der Stickstoffkammer beigetragen hat, ist die relative Luftfeuchtigkeit. Nachgewiesenermaßen herrschten im Inneren der Kammer durch starke Schwankungen verursachte ungünstigere Bedingungen als außerhalb der Kammer. In welchem Ausmaß dieser Faktor jedoch Einfluss auf die Versuchsergebnisse hatte, ist nicht abzuschätzen.

Durch die Aufbereitung der Photometermessdaten wurde deutlich, dass es bei allen Proben zu einer Veränderung der Lichtdurchlässigkeit gekommen ist.

Die Referenzen (Probe 21 und 22) zeigen die geringste Veränderung und belegt damit, dass das bei allen Proben dieses Versuchs verwendete Bindemittel nicht die Ursache für Veränderungen ist, sondern die Veränderungen auf das jeweilige Farbstoff zurück zu führen sind.

Geringfügige Abweichungen sind bei dem Pigment Mennige (Probe 5 und 6) sowie bei den Farbstoffen Krapplack (Probe 15 und 16), Rotholz (Probe 17 und 18) und Indigo (Probe 19 und 20) zu erkennen. Dieses Ergebnis überrascht, da sich die konservatorisch problematischen Farbstoffe stabiler darstellen als die getesteten Pigmente.

Die größte Differenz zwischen Vor- und Nachzustandsmessung zeigt sich bei Zinnober (Probe 7 und 8). Anhand dieser Proben ist weiter zu erkennen, dass das Pigment sich stärker verändert umgeben von Raumluft als bei einer Aufbewahrung in Stickstoff. Dieses Ergebnis weicht von der allgemein zu erkennen Tendenz ab, denn grundsätzlich ist beim Vergleich der Probenpaare untereinander eine stärkere Farbveränderung bei den in Stickstoff aufbewahrten Proben zu erkennen. Von 11 Probenpaaren zeigen 9 stärkere Abweichungen durch die künstliche Atmosphäre.



3.2.4 Monitoring geeigneter Klimaparameter in situ

Als einfachste und praktikabelste Lösung, die Spanne zu ermitteln, in der Salzausblühungen nicht stattfinden und die mikrobielle Aktivität den geringstmöglichen Wert besitzt, wurde vorgeschlagen Boxen aus Plexiglas zu bauen und in Urschalling mit geeigneter Abdichtung in geeigneten Bereichen vor die Wand zu setzen. In dem kleinen Luftvolumen dieser Boxen konnte die relative Raumlufffeuchte mit ausreichender Genauigkeit durch Salzlösungen reguliert werden. Hierfür wird ein Gefäß mit einer übersättigten Salzlösung in die Box gestellt. Als Standort für die Boxen wurde ein Bereich gewählt, der sowohl Mikroorganismen als auch eine Salzbelastung aufweist. Die Untersuchungen der HAWK von 2008 zeigen, dass diese Bedingungen durchaus auf neu verputzten Flächen in Urschalling zu finden waren, so dass die Malerei durch die Testflächen nicht gefährdet wurden.

[k]

Zur Auswertung der Auswirkungen der Klimaboxen auf Mikroorganismen und Salze sollte zum einen die Temperatur sowie die relative Raumlufffeuchte in den Boxen beständig über einen Datenlogger erfasst werden. Zum anderen konnte in regelmäßigen Abständen die Aktivität der Mikroorganismen und der Zustand der Oberflächen ermittelt werden. Gleichzeitig konnten bei der Ermittlung der mikrobiellen Aktivität die Oberflächen der Malschicht auf auskristallisierende Salze hin bewertet werden.

Diese Untersuchungen wurden über einen Jahreszyklus regelmäßig ausgeführt. Als Ergebnis dieser einfach zu realisierenden Untersuchungen konnte ein Korridor für ein als im Hinblick auf die mikrobielle Aktivität wie auch mögliche Salzausblühungen unschädliches Klima definiert werden.

Bei der Auswahl der entsprechende Testflächen für das Anbringen der Boxen ist selbstverständlich sicherzustellen, dass eben keine Malerei geschädigt wird und die Flächen innerhalb der boxen als repräsentativ für das zu beobachtende Schadensphänomen gelten können, entsprechende Voruntersuchungen müssen selbstverständlich erfolgen.

Die Ausführung der eigentlichen Untersuchungen konnte in Urschalling auf Bereichen mit Alt- und Neuputz ausgeführt werden, wobei auch die Altputzbereiche keine Malerei aufwiesen. Im Verlauf der Untersuchungen zeigte sich, dass die Wartung der klimaboxen in kürzeren Abständen erforderlich gewesen wäre, daher konnten nur bestimmte Zeitspannen mit konstanten Feuchten zu Versuchsende bewertet werden, aussagekräftige Ergebnisse für die Vorgabe von Klimawerten bei denen einerseits keine Salzkristallisation ausgelöst wurde und die mikrobielle Aktivität vergleichsweise gering blieb lassen sich aber auch nach den vorliegenden Ergebnissen aufstellen. Durch eine Erweiterung der getesteten Klimabereiche ließe sich die Aussagegenauigkeit bei entsprechend engen Wartungsintervallen beliebig steigern.

Die durch das Labor Ettl und Schuh erhobenen Klimamessungen in den Boxen sind im folgenden Diagramm dargestellt, betrachtet man die in Prozent der Ausgangsaktivität angegebenen Aktivitätswerte für die Box mit einer relativen Feuchte von um 85% so zeigen sich eindeutig Zeiten mit erhöhter Aktivität in den Sommermonaten, die sogar über die Ausgangsaktivität hinausgehen. Vergleichbare Werte wurden bereits bei 75% r. F. nicht mehr erreicht. Die relative Luffeuchte im Objekt sollte also diesen Wert möglichst oder zumindest so selten wie erreichbar nicht übersteigen.

Aktivität (% t₀)

26.04.2012:	9.5		
23.05.2012:	21.8		
25.06.2012:	136.7	75% r. F.: max. 90.8% Aktivität	95% r. F.: 229.2% Aktivität
01.08.2012:	138.2		
29.08.2012:	93.0		
02.10.2012:	24.5		

[k]

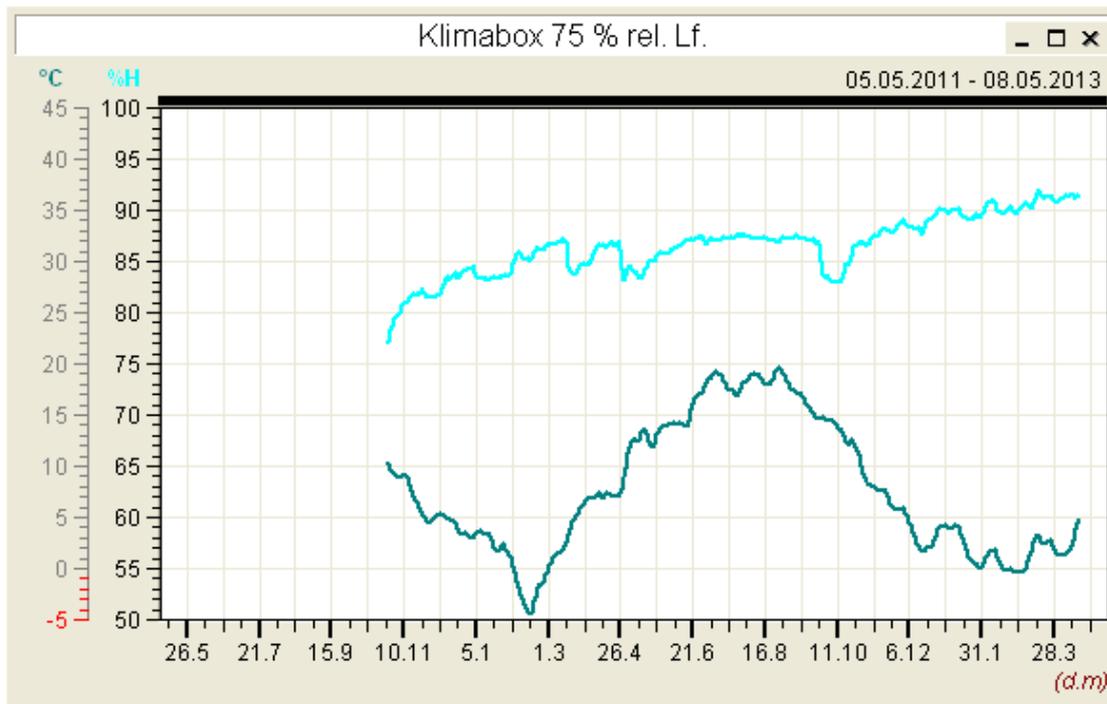


Diagramm 14: Klimamessung in situ



Abb.: 14 Klimaboxen in situ

3.3 Modifizierung konservatorischer Mittel

3.3.1 CellBen Herstellung und technische Eigenschaften

Im Projektschwerpunkt, der Modifizierung von Konservierungs-, bzw. Restaurierungsmitteln, sollte die chemische Kopplung eines Hemmstoffes an ein bewährtes Bindemittel (Methylhydroxyethylcellulose, ein wasserlöslicher Celluloseether) durchgeführt werden. Celluloseether werden in der Restaurierung vielfach als Festigungs- und Klebemittel verwendet, haben aber bei feuchtem Raumklima ein hohes Potential zur Keimaktivierung. Als Hemmstoff sollte zunächst Tebuconazol getestet werden, ein breit wirkender Hemmstoff der sich in der Arbeitsgruppe in den letzten Jahren vielfach bewährt hat. Sinn dieser Kopplung soll sein, das Gefahrenpotential von Mensch und Umwelt beim Einsatz dieses Hemmstoffes entscheidend zu senken.

[k]

Die Untersuchungen erfolgten im Rahmen einer BA - Thesis an der Universität Göttingen, Institut für physikalische Chemie unter der Leitung von Prof. Dr. Vana.

Der Student Jens Hagenow untersuchte in seiner Arbeit zunächst verschiedene Ansätze für eine Kopplung von Tebuconazol und Tylose.

Aufgrund sterischer Hinderungen (Größe und Form der Moleküle behindern die Reaktion) war von Beginn an klar, dass eine Kopplung nur über einen Linker („Ankergruppe“ zwischen den Molekülen) möglich sein würde.

Untersucht wurden zunächst verschiedene Techniken der Veresterung des Tebuconazols an solche Linker. Als erfolgreich erwies sich schließlich eine Veresterung mit Maleinsäureanhydrid, allerdings war die Menge des gewonnenen Tebuconazolmaleinsäureesters sehr gering. Versuche den gewonnenen Tebuconazolmaleinsäureester mit Tylose zu koppeln wurden aufgrund der geringen Menge des Produkts nicht unternommen.

Parallel wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, bei der die Tylose mit einem Linker funktionalisiert wurde. Dies gelang schließlich als Veretherung mit 3- Brompropansäure.

Es folgte ein Versuch zur Kopplung der funktionalisierten Tylose mit Tebuconazol. Aufgrund einer schlechten Löslichkeit des Produkts in den gängigen Lösemitteln erwies sich der Nachweis einer geglückten Kopplung als schwierig. Die Ergebnisse einer Elementar- und einer Thermogravimetrischen -Analyse legen eine erfolgreiche Kopplung allerdings nahe.

Zusätzlich wurde untersucht, ob sich ein von der Molekülstruktur her besser geeignetes Benzimidazol ohne Linker direkt an die Tylose ankoppeln ließ. Auf Grundlage der Ergebnisse von Elementar- und Thermogravimetrischer - Analyse geht Herr Hagenow davon aus, dass die gerichtete Veresterung der beiden Moleküle erfolgreich durchgeführt wurde.

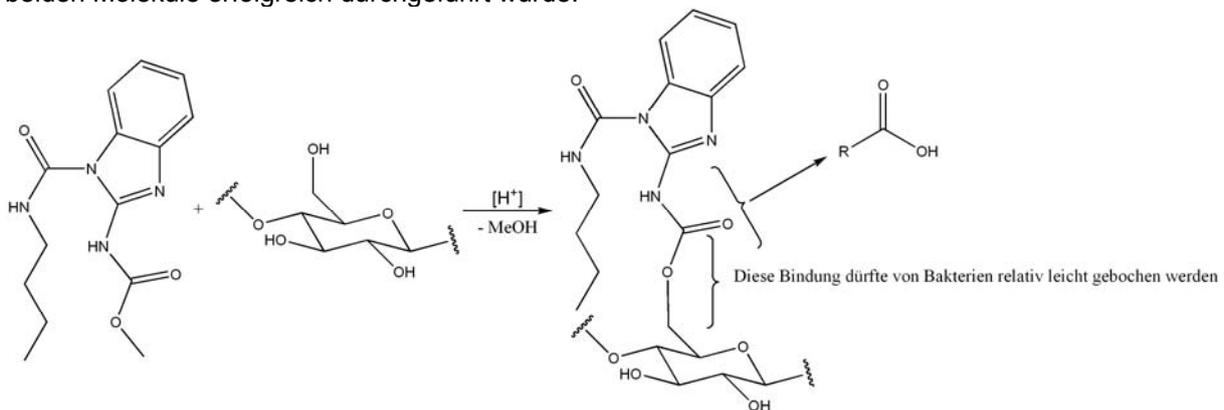


Abb. 15: gerichtete Veresterung, Zeichnung: Jens Hagenow

Für die weiteren Untersuchungen wurde der HAWK eine Probe des Produktes der Kopplung von Tylose und Benzimidazol zur Verfügung gestellt.

Das Produkt (im Weiteren kurz CellBen) wurde zunächst makroskopisch und mikroskopisch untersucht und mit den Rohzutaten verglichen.

Die Inhomogenität des zugesandten Produktes, die vor allem bei der mikroskopischen Betrachtung deutlich wird, deutet daraufhin, dass es entweder nicht sauber vorliegt (also z.B. Reste der ungekoppelten Ausgangsprodukte, oder auch der für die Reaktion benötigten Chemikalien aufweist)

oder dass möglicherweise gar kein gekoppeltes Produkt, sondern eine lediglich eine Mischung vorliegt. Diese Fragen sollen so bald wie möglich geklärt werden. Trotz der offenen Fragen wurden mit dem vorliegenden Produkt Versuche zur Klebkraft, Verwertbarkeit und Hemmwirkung durchgeführt.

Zur Untersuchung des Schälwiderstandes wurde in Anlehnung an Genkinger eine definierte Menge (2% in 50%igem Ethanol) gelöstes CellBen auf einen Objektträger aufgestrichen

Es zeigte sich, dass der Schälwiderstand des reinen CellBens weit unter dem der reinen Tylose lag. Eine konstantes Ansteigende, bzw. Abnehmen bei den Mischungen mit der ungekoppelten Tylose wurde nicht beobachtet.

Es stellte sich heraus, dass auch der Versuchs für die Klebmassen mit CellBen nicht zu bewerten war, da sich kein richtiger, fester Klebfilm auf der Oberfläche gebildet hatte und das Montageband immer wieder direkt an der Glasplatte anhaftete.

[k]

Schälwiderstand

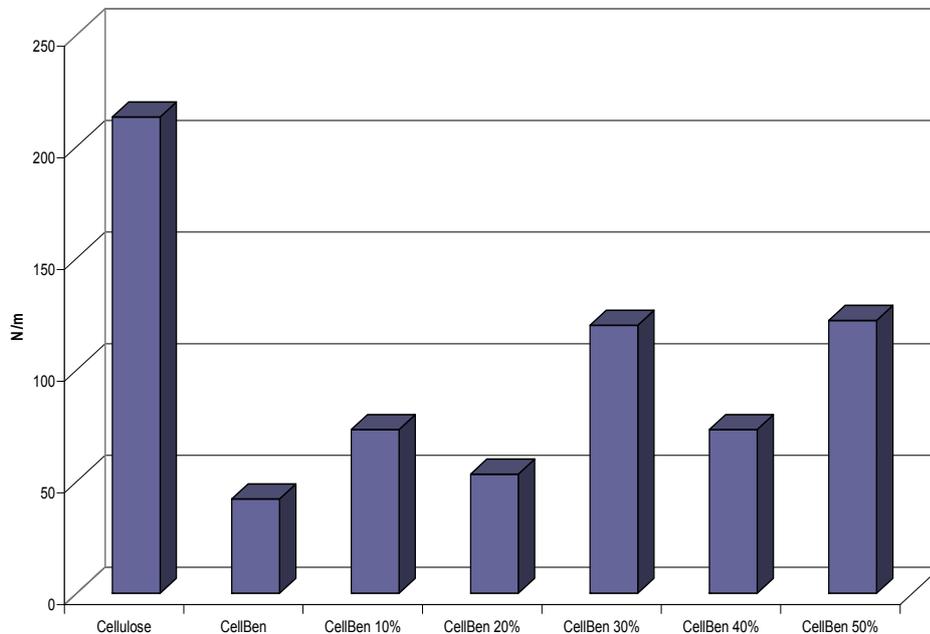


Diagramm 15 Schälwiderstand verklebter Gasplättchen



Abb.: 16 Messung der Klebkraft an CellBen verklebten Klötzchen

Für die Untersuchung der mikrobiellen Verwertbarkeit des neuen Produkts CellBen wurde 25µl 2%iger Lösung auf einen Objektträger gegeben. Nach dem Trocknen wurde an einem Punkt 5µl Keimsuspension mit Keimen aus Sonneborn aufgetropft. Der Objektträger wurde anschließend in einem geschlossenen System bei Raumtemperatur über Wasser inkubiert. Genauso wurde mit reiner Tylose und verschiedenen Mischungen aus Tylose und CellBen verfahren.

In regelmäßigen Abständen wurden die Objektträger am Mikroskop kontrolliert.

Nach ca. 1 Monat hatte sich bei der reinen Tylose deutliche Schimmelpilzkolonien gebildet. Bei dem reinen CellBen und den Mischungen war kein Auskeimen der aufgetragenen Sporen und Hyphenfragmente zu beobachten, was die Wirksamkeit des gekoppelten Produkts ebenso belegt wie der angeführte Agardiffusionstest.

[k]



Abb. 17
Schimmelpilzkolonien auf der reinen Tylose



Abb.: 18 Dendritische Kristalle, Sporen und Hyphenfragmente auf dem reinen CellBen



Reines Benzimidazol



Reines CellBen
Abb.:19 Hemmhöfe im Agardiffusionstest

Als bisher letzte Versuchsreihe wurde untersucht, ob das gekoppelte Material hemmend auf Mikroorganismen wirkt. Für die Untersuchung wurde der sogenannte „Agar – Diffusions - Test“ herangezogen. Beim Agar-Diffusions - Test kann überprüft werden inwiefern ein Stoff wachstumshemmend auf Mikroorganismen wirkt und ob der Stoff ggf. in das umliegende Medium wandert. Hierfür wird der zu untersuchende Stoff an drei Punkte auf einen beimpften Standard – Nährboden aufgebracht. Nach einer geeigneten Inkubationsdauer wird die Hemmung der Mikroorganismen rund um die aufgetragenen Tropfen beobachtet.

Untersucht wurden reines Benzimidazol, reines CellBen, als Nullprobe reine Tylose und Mischungen aus CellBen und Tylose.

Nach einer Woche hatte sich bei dem reinen Benzimidazol bezüglich der Schimmelpilze ein deutlicher Hemmhof rund um die Blättchen gebildet (~Ø 6cm). Es gab allerdings Bakterienkolonien, die keinerlei Hemmung durch den Wirkstoff zeigten.

Bei dem reinen CellBen hatte sich ein Hemmhof der Schimmelpilzkolonien von ca. Ø 4cm gebildet. Aber auch hier gab es Bakterienkolonien die direkt an den Papierblättchen wuchsen.

Die reine Tylose zeigte wie erwartet keinerlei Hemmungen, auf nicht auf den Papierblättchen selber.

Bei den Mischungen aus CellBen und Tylose waren keine Hemmhöfe zu beobachten, es gab allerdings eine geringfügige Wachstumshemmung für die

Papierblättchen selber, die mit steigender CellBen – Konzentration tendenziell (allerdings nicht linear) stärker wurde.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch das neue Produkt CellBen eine zwar schwächere, aber durchaus vorhandene Hemmung für Schimmelpilze zu beobachten ist. Außerdem gibt es bei dem Reinstoff eine gewisse Diffusion in das umliegende Substrat. Mischt man das CellBen mit Tylose, ist weiterhin eine Hemmung des mikrobiellen Wachstums direkt auf dem Stoff zu beobachten, es kommt jedoch zu keiner Diffusion in das umliegende Substrat.

3.3.2 Silika-Einschlussverbindungen

Zur Möglichkeit der Anwendung von an nanoskalige Silica-Partikel gebundenen Hemmstoffen im Bereich der Konservierung können nur erste Tendenzen angegeben werden, da die Versuche im Projektzeitraum nur in erster Annäherung begonnen wurden. Zunächst konnte festgestellt werden, dass die Freisetzung des gewählten Hemmstoffs Benzalkoniumchlorid kaum verzögert stattfand.

[k]

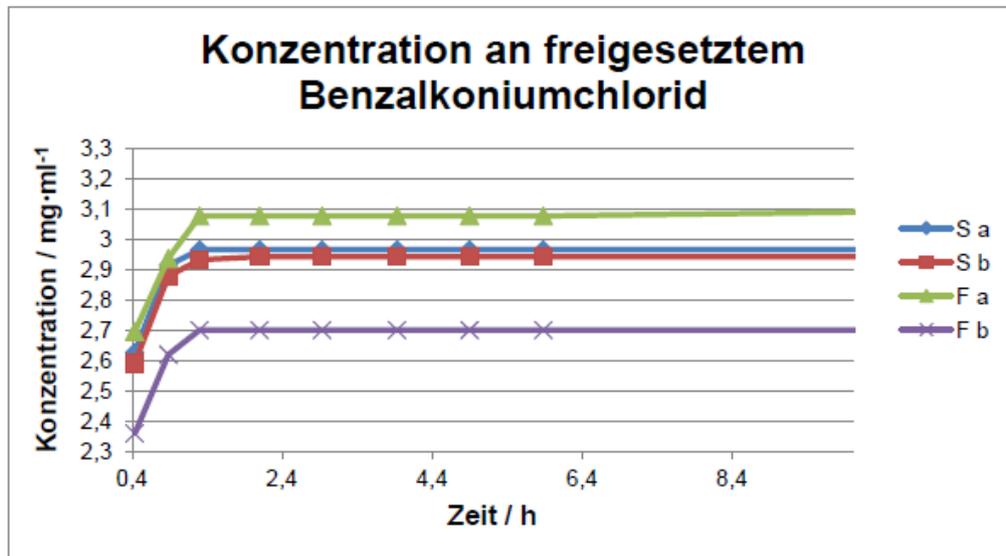


Diagramm 16. Detaillierte Darstellung der Freisetzung von Benzalkoniumchlorid im Zeitraum von 10 Stunden (0.5 wt% beladene Silica-Nanopartikel im dest. Wasser). Die deutliche Wirksamkeit des Produkts im Agardiffusionstest ist vermutlich mit der vollständigen Freisetzung des Hemmstoffs zu erklären

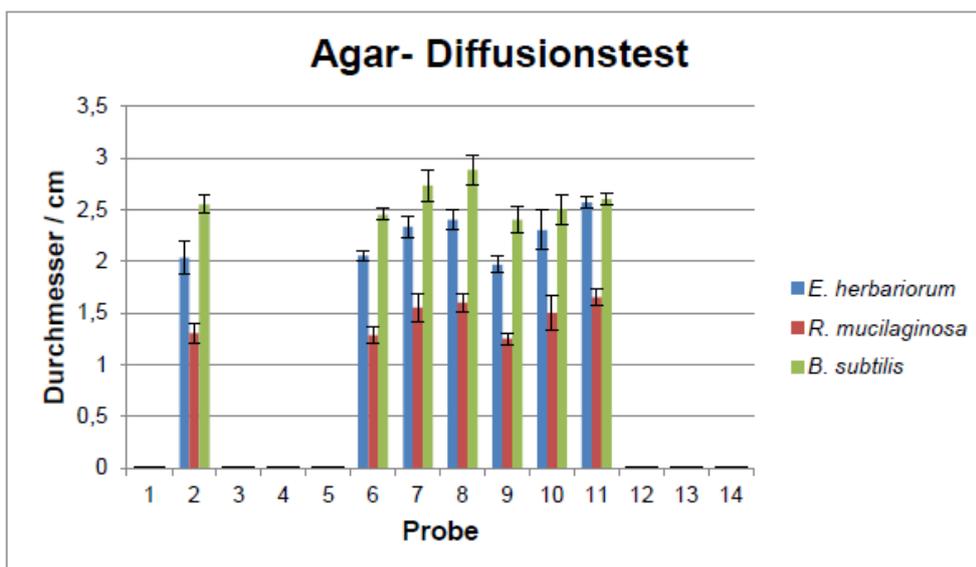
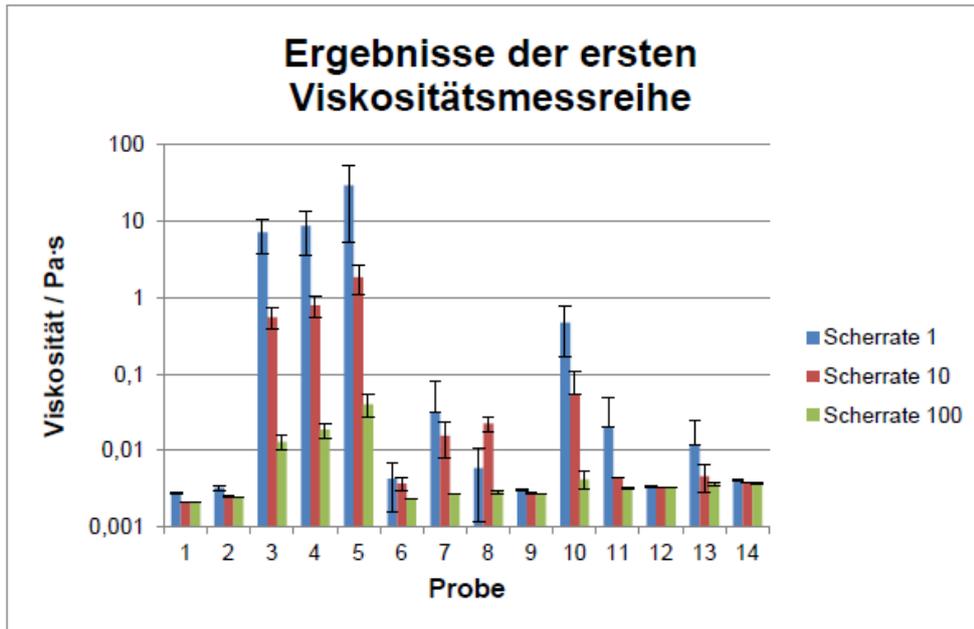


Diagramm 17 Schematische Darstellung der wachstumshemmenden Wirkung von Benzalkoniumchlorid in Isopropanol 70%ig und Störleim 5 wt%ig

Proben 1-14: Störleim 5wt% pur (1), BAC 0.5 wt% (2), Silica nicht-funk. unb. 0.5 wt% (3), Silica nicht-funk. unb. 1.0 wt% (4), Silica nicht-funk. unb. 1.5 wt% (5), Silica nicht-funk. BAC 0.5 wt% (6), Silica nicht-funk. BAC 1.0 wt% (7), Silica nicht-funk. BAC 1.5 wt% (8), Silica funk. BAC 0.5 wt% (9), Silica funk. BAC 1.0 wt% (10), Silica funk. BAC 1.5 wt% (11), Silica funk. unb. 0.5 wt% (12), Silica funk. unb. 1.0 wt% (13), Silica funk. unb. 1.5 wt% (14).

Veränderungen der Scherrate durch die Silikapartikel lassen sich belegen.



[k]

Diagramm 18 Veränderungen der Viskosität **Proben 1-14**: Störleim 5wt% pur **(1)**, BAC 0.5 wt% **(2)**, Silica nicht-funk. unb. 0.5 wt% **(3)**, Silica nicht-funk. unb. 1.0 wt% **(4)**, Silica nicht-funk. unb. 1.5 wt% **(5)**, Silica nicht-funk. BAC 0.5 wt% **(6)**, Silica nicht-funk. BAC 1.0 wt% **(7)**, Silica nicht-funk. BAC 1.5 wt% **(8)**, Silica funk. BAC 0.5 wt% **(9)**, Silica funk. BAC 1.0 wt% **(10)**, Silica funk. BAC 1.5 wt% **(11)**, Silica funk. unb. 0.5 wt% **(12)**, Silica funk. unb. 1.0 wt% **(13)**, Silica funk. unb. 1.5 wt% **(14)**.

Der Einfluss auf das E-Modul konnte nicht abschließend bewertet werden, da sich bei der Herstellung gleichwertiger Probekörper noch nicht gelöste Schwierigkeiten ergaben.

Die Kopplung hatte einen erkennbaren Einfluss auf den pH Wert des modifizierten Konsolidierungsmittels, der mit pH 4,0 für das mit 1,5 w% funktionalisiertem Silicagel als nicht mehr tolerierbar gelten muss. Auch pH Werte um 5 bei 0,5 bzw. 1,0 wt% Silikagel sind bedenklich.

Die Untersuchungen zur Substratwirkung des mit dem Silika gekoppelten Hemmstoffs versehenen Leims sind noch nicht abgeschlossen.

3.4 Entwicklung von Mitteln und Methoden

3.4.1 Alkoholeliminierung nach KSE Festigung

Wie bereits in den vorangegangenen Berichten und im Antrag beschrieben kann es bei der Festigung mit Kieselsäureester in schlecht durchlüfteten, feuchten Räumen zu einem massiv auftretenden schlagartigen mikrobiellen Befall kommen. Zurückgeführt wurde dies in verschiedenen Untersuchungsreihen der Arbeitsgruppe auf den bei der Reaktion freiwerdenden Alkohol.

Im Rahmen dieses Projektes sollte deshalb der begleitende Einsatz eines Chemiesorber getestet werden. Der hier getestete Chemiesorber der Fa. IQ-Air filtert die Raumluft mittels verschiedenen Filtereinsätzen und kann so zur Reduzierung von Luftkeimen aber eben auch zur Minderung schädlicher Gase eingesetzt werden.

[k] Der Chemiesorber wird in der laufenden Versuchsreihe direkt am Objekt (Stiftskirche Gernode) unter realen Bedingungen getestet. Zur Festigung der wertvollen Steinreliefs am Baukörper des Heiligen Grabes ist die Verwendung von Kieselsäureester unumgänglich. Die Räumlichkeit der Einhausung beinhaltet ein Raumvolumen von ca. 150m³ und weist eine durchschnittliche relative Raumluftfeuchte von 70% auf. Immer wieder hatte es hier in den vergangenen Jahren Probleme mit plötzlich auftretenden Schimmelpilzbesiedlungen im Erdreich gegeben. Zur Festigung der Steinreliefs wurden 7,5 L Fungosil 300 und 3 L Fungosil HV 300 eingesetzt. Der Chemiesorber lief in unmittelbarer Nähe der gefestigten Bereiche mit einem Luftumsatz von 300m³ pro Stunde. In regelmäßigen Abständen wurde der Alkoholgehalt der Raumluft gemessen.

Nach Aussagen der bearbeitenden Restauratorin war der entstehende Alkohol durch den Einsatz des Geräts sehr viel weniger stark zu riechen als sie es von vergleichbaren Situationen bislang kannte. Rein rechnerisch müssten bei der eingesetzten Menge Kieselsäureester und einer Reaktionszeit von 3 Wochen ~ 400 mg Alkohol / m³ Luft am Tag entstehen. Es ist allerdings wahrscheinlich, dass die entstehende Menge Alkohol nicht gleichmäßig frei wird, sondern Anfangs verstärkt und zum Ende hin abnehmend. Dies stünde im Einklang mit vorangegangenen Laboruntersuchungen.

Die Absorption des Alkohols lässt sich nach den in situ gewonnenen Ergebnissen in „geschlossenen“ Räumen problemlos mit entsprechenden Chemiesorbern erreichen. Die Auswahl eines geeigneten Gerätes hängt von der einzubringenden Menge des Festigungsmittels, der Zeit der Anwendung und der Raumgröße ab.

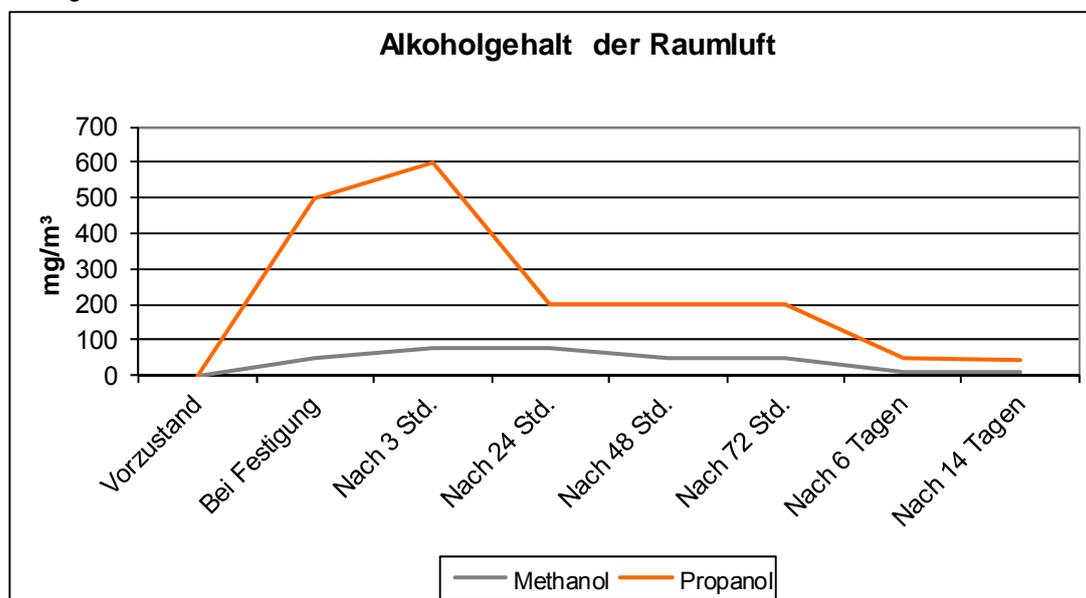


Diagramm 19 Alkoholkonzentration in der Grabkammer

Ob der Einsatz derartiger Absorber auch in andere Anwendungen von Alkohol in geschlossenen Räumen sinnvoll ist sollte weiterhin untersucht werden. So ist vor Jahren eine leichte Alkoholvergiftung bei einer Reinigungskraft aufgetreten, die direkt nach der Anwendung von in Alkohol gelösten Bioziden über mehrere Stunden in dem betreffenden Raum gearbeitet hat. Es muss allerdings betont werden, dass derart unabgestimmte Arbeitsabläufe keinesfalls vorkommen sollten!

3.4.2 Branntkalk zur Hemmung von Schimmel

Nach dem offensichtlich war, dass eine ausreichende Abtrocknung des Fußbodens im Heiligen Grab in Gernrode aufgrund von Temperaturunterschieden und vermutlich vorhandener hygroskopischer Bestandteilen des Erdreichs nicht erfolgen konnte, musste das Konzept erweitert werden. Neben der bislang vorrangigen Verhinderung der Ausbreitung musste nun der vorhandene Befall langfristig aktiv bekämpft werden.

Im Labor wurde die Situation vor Ort in einer Versuchsreihe nachgestellt. Ziel der Versuchsreihe sollte sein, Möglichkeiten zu finden die Wachstumsbedingungen zum Nachteil für die Schimmelpilze zu verändern. Als einfachste und unbedenkliche Möglichkeit wurde die Veränderung des pH-Wertes über den Einsatz von Branntkalk in Betracht gezogen. Bei Branntkalk (chemisch CaO) handelt es sich um gebrannten Kalk, der mit Wasser unter Wärmeentwicklung zu Löschkalk reagiert. Der pH-Wert von Löschkalk liegt dabei weit im alkalischen Bereich (pH 14).

[k] In der Versuchsreihe wurde zunächst in kleine Plastikgefäße ein Substrat gegeben (Malzextrakt-Agar), auf das anschließend keimbelastete Erde aus Gernrode gestreut wurde. Es wurde überprüft inwieweit die für die Vorkammer vorgesehene Schüttung aus Glasgranulat Einfluss auf eine Besiedlung nehmen könnte und ob durch den Zusatz von einfachem Branntkalk der pH-Wert des Substrats so verändert werden kann, dass eine Besiedlung verhindert werden kann. Der Branntkalk wurde dabei in zwei verschiedenen Varianten eingebracht: einmal vor Aufbringen des Granulats aufgestreut, einmal mit dem Granulat vermengt. Bereits nach einer Woche Inkubationszeit zeigte sich deutlich, dass es ohne Branntkalk zu einem massiven Wachstum unter dem Glasgranulat auf dem Nährmedium kam. Das Granulat selber wurde nicht besiedelt. Die Parallelen mit dem aufgestreuten Branntkalk zeigten kein Wachstum. Auch nach weiteren zwei Wochen Inkubationszeit blieben die Ansätze mit branntkalk besiedlungsfrei. .

Für die Behandlung des Fußbodens in Gernrode wurde im Anschluss an die Versuchsreihe und in Abstimmung mit den Restauratoren, Architekten und Bauphysikern folgendes Konzept erstellt und umgesetzt:

Der Fußboden wurde bis zu seiner Abdeckung regelmäßig mit UVC bestrahlt, um eine Verbreitung der Schimmelpilzbesiedlung zu verhindern. Nach Möglichkeit wurde der Fußboden bis zu Beginn der Fußbodenarbeiten nicht begangen. Das befallene Erdreich wurde zunächst oberflächlich mit einem Staubsauger entfernt, anschließend dann eine Schicht Branntkalk aufgestreut. Darauf folgten die Schüttung aus Glasgranulat, ein Vlies, Sand zum Verlegen und die Fußbodenplatten aus Sandstein. Im Bereich des Grabungsschnitts wurde ein nach oben abgedecktes luftdurchlässiges Rohr



Abb. 20: Probe ohne Branntkalk

Probe mit aufgestreutem Branntkalk

eingesetzt, das bis auf den untersten Punkt reicht. In diesem Rohr wird es möglich sein, das Klima und die mikrobielle Belastung regelmäßig zu überwachen.

3.4.3 Einsatz von Grünlicht gegen Algen und Moose

Die hier dargestellten Ergebnisse dienen dazu, für die in der Mikwe in Köln aufgeworfenen Fragen nach der Vermeidung einer Besiedlung durch phototrophe Organismen in archäologischen Grabungssituationen eine Lösung zu finden. Besonders vor dem Hintergrund des jüdischen Ritualbads sollten hier giftige Biozide wenn irgend möglich vermieden werden.

Die Untersuchungen erfolgten im Rahmen einer Masterthesis und konnten bisher nur in Laborversuchen ausgeführt werden. An mit einer Mischkultur aus der Kölner Mikwe wie auch mit axenisch hergestellten Moospflanzen (HAWK) sowie axenischen Kulturen relevanter Algen aus der Stammsammlung Universität Göttingen durchgeführten Anzuchtversuchen unter Grünlicht konnten deutliche Effekte auf die Photosyntheseintensität und das Wachstumsverhalten der phototrophen Organismen –verglichen mit der Kultur im normalen Tageslicht- erzielt werden, wie durch Messungen mittels PAM sowie mittels Extinktionsmessung bei 440 und 680 nm nachgewiesen werden konnte.

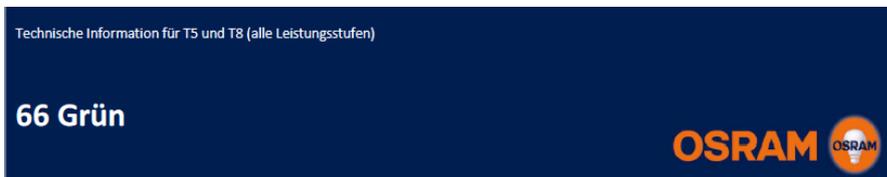


[k]

Veränderung der Extinktion in [%]	nach dreiwöchiger Kulturdauer			
	Tageslicht		Grünlicht	
	440 nm	680 nm	440 nm	680 nm
Pleurococcus	96,7	100,0	-57,3	-15,1
Chlorella	490,0	883,7	93,2	110,7

Veränderung der Extinktion in [%]	nach dreiwöchiger Kulturdauer			
	Tageslicht		Grünlicht	
	440 nm	680 nm	440 nm	680 nm
Mikwe	372,6	512,8	182,9	331,5

Tabelle 4: Entwicklung der Chlorophyllkonzentration bei Kultur im Tageslicht bzw. Grünlicht



Spektralverteilung

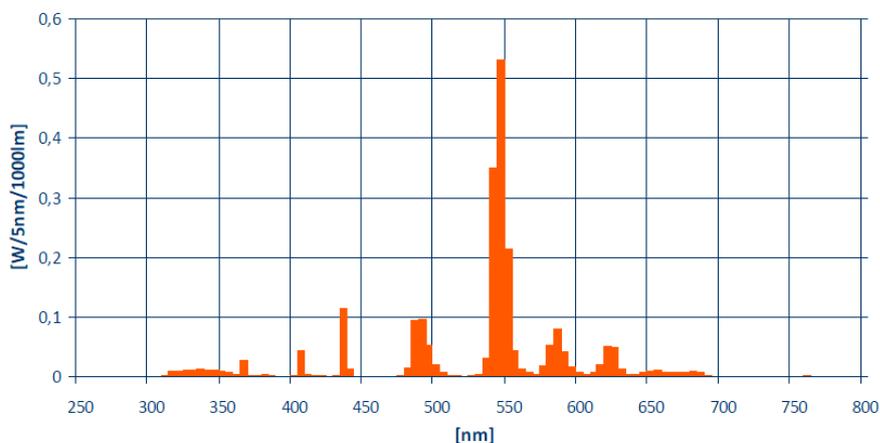


Diagramm 20 werksseitig angegebene Leistung der eingesetzten Grünlichtlampe

[k]

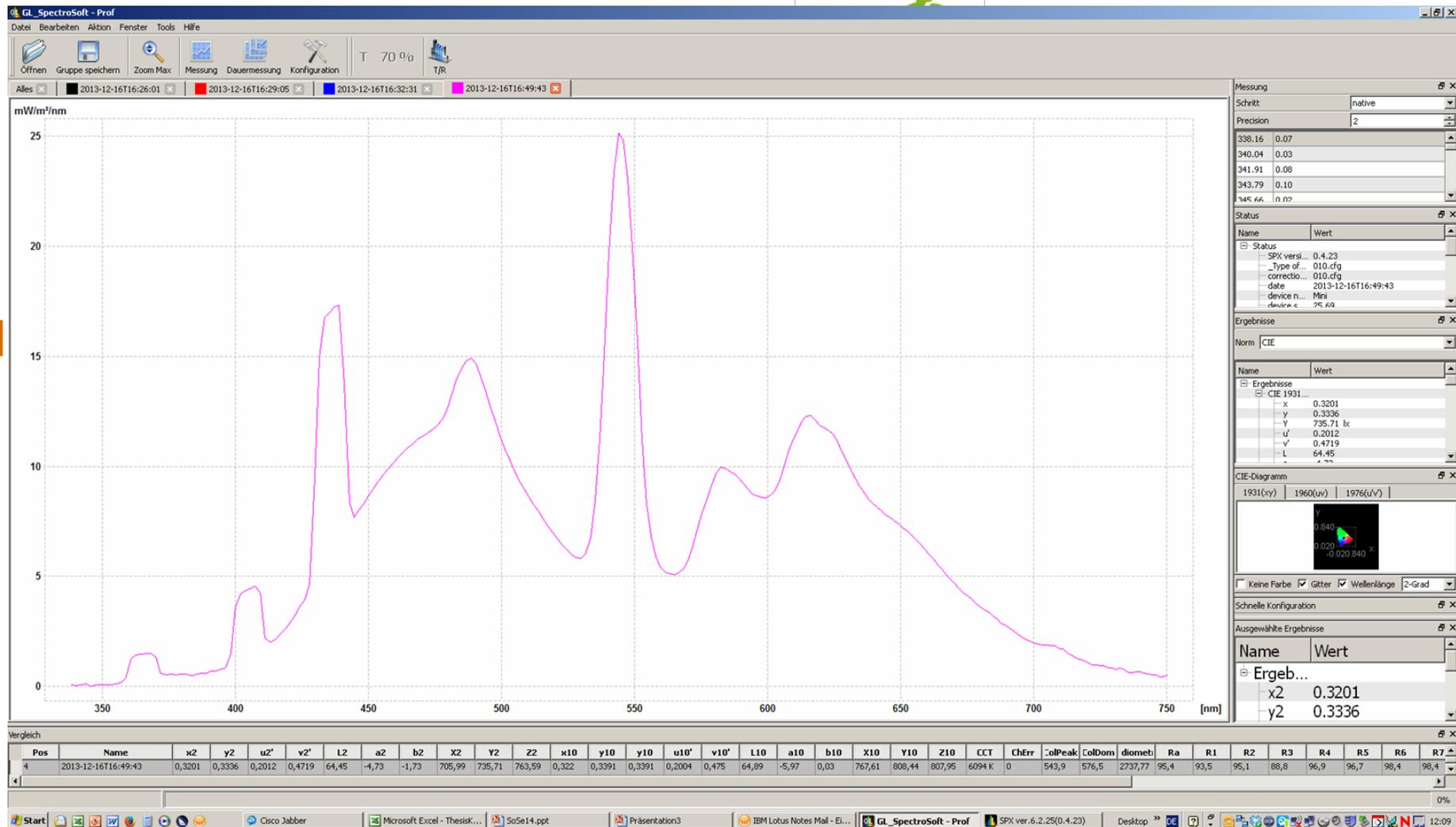


Diagramm 21 tatsächliche spektrale Leistung der Grünlichtlampe

Es zeigte sich allerdings, dass das von der Grünlichtlampe abgestrahlte Spektrum im Bereich zwischen 400 und 450 nm und insbesondere auch im Bereich der Carotinoide zwischen 450 und 500 nm noch einen erheblichen Peak aufweist, ebenso zwischen 600 und 650 nm. Für den tatsächlichen Einsatz vor Ort sollten hier möglichst Leuchtmittel ohne diese Peaks, oder zusätzlich entsprechende Filter benutzt werden.

Bei Anzucht in Flüssigkultur wie auch auf den Testplättchen erfolgte zunächst eine Vorkultur unter Tageslicht, danach wurde die Hälfte der Ansätze unter dieser Beleuchtung weiter kultiviert, während die andere Hälfte der Ansätze unter ansonsten gleichen Bedingungen unter Grünlicht weiter kultiviert wurde. Zum Ende der Vorkultur wie zu Versuchsende wurde für die Flüssigkulturen die Extinktion bei 440 und 680 nm photometrisch bestimmt.

In allen Ansätzen wurde die deutlich geringere prozentuale Zunahme der bei 440 und 680 nm absorbierenden Photosynthesepigmente bei Weiterkultur unter Grünlicht belegt. Für *Pleurococcus* wurde sogar ein Rückgang der Extinktion um 15 bzw. 57 der Ausgangskonzentration bestimmt.

[k]

Für die Messungen an den Testklötzchen wurden mit Ausnahme von *Trebouxia* ebenfalls deutlich geringere Mengen an Chlorophyllaktivität bestimmt. Das abweichende Verhalten lässt sich darüber erklären, dass *Trebouxia* als sogenannte „Schwachlichtalge“ bei den applizierten Bestrahlungsintensitäten unter der Tageslichtlampe auf den Testplättchen bereits eine gewisse Lichtschädigung zeigt.

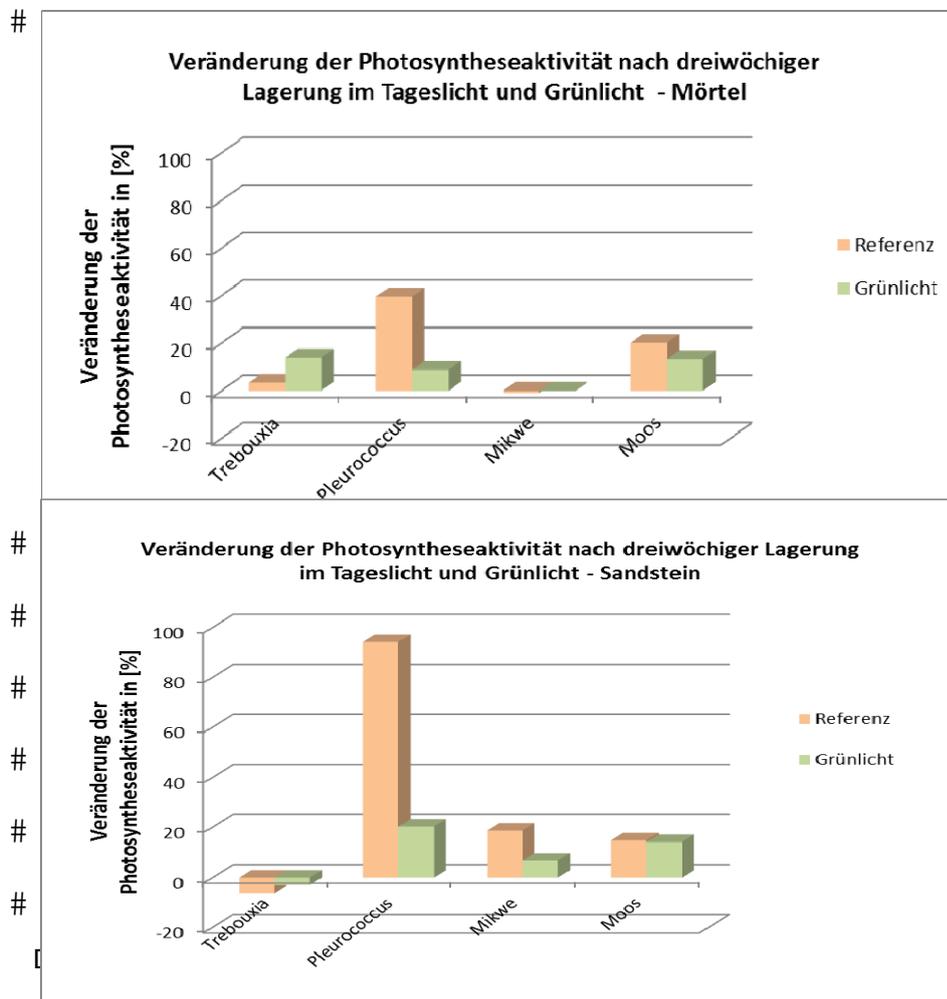


Diagramm 22 Ergebnisse der Beleuchtung mit Tageslicht/Grünlicht

Zur Zeit können keinerlei Angaben zum Energieverbrauch und somit zu den Kosten gemacht werden, jedoch wird die Lösung, die aus einer Kombination aus Grünlicht für den Besucherverkehr und bei Bedarf, abzuleiten aus der jeweiligen Situation im Objekt- zusätzlich erfolgreicher UV-C Bestrahlung mittels fest installierter und in den Zeiten ohne Begehung realisierbarer Anwendung- derzeit weiter verfolgt.

3.4.4 Anwendung von Phagen in situ

Wie bereits in den vergangenen Berichten beschrieben ergaben sich bei der Hälterung der Phagen für diese Versuchsreihe massive Probleme. Nach einigen Recherchen und Telefonaten mit der „Deutschen Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH“ von denen die Phagen bezogen worden waren, stellte sich heraus, dass es ein Problem mit dem Wirtsstamm der Organismen gibt. Der Wirtsstamm ließ sich zwar einmalig aktivieren, im zweiten Schritt der Hälterung war jedoch keine Vitalität / Lyse mehr zu beobachten. Eine Ersatzlieferung des Hinterlegers (wohnhaft in Australien) war im zeitlichen Rahmen nicht möglich. Um trotzdem wenigstens einen kleinen Beitrag in diesem Forschungsgebiet zu ermöglichen, wurde beschlossen, die Phagen direkt am Objekt auf die Wand aufzubringen. Auf diese Art und Weise lässt sich im noch ausstehenden Zeitrahmen möglicherweise noch überprüfen, ob die Phagen überhaupt zur Lyse und damit Bekämpfung von *Halalkalicoccus* sp. führen.

[k]

Das von der DSMZ bezogene Phagenlysat wurde hierfür in isotonische Kochsalzlösung (1:10) gegeben und am Objekt auf eine kleine Testfläche (ca. 5x5cm²) an der Ostwand des Chores aufgesprüht.

Zum Vergleich wurden außerdem Testflächen (je 5x5cm²) mit handelsüblichen Bioziden angelegt. Soweit nicht bereits vom Hersteller gelöst, wurden die Wirkstoffe 2%ig in 70%igem Isopropanol gelöst und je 1ml pro Testfläche aufgesprüht.

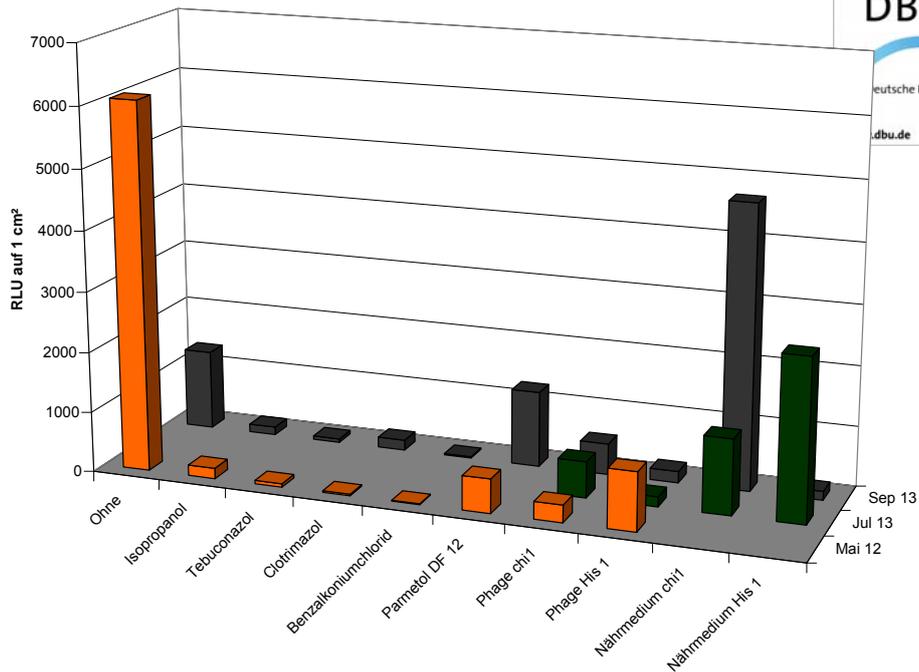
Alle Testflächen wurden nach einer Standzeit von sechs Monaten zum Ende der Projektlaufzeit mittel Aktivitätsmessung überprüft werden.



- 1= Isopropanol
- 2= Tebuconazol
- 3= Clotrimazol
- 4= Benzalkoniumchlorid
- 5= Parmetol DF 12
- 6= Phage ϕ CH1
- 7= Phage His 1

Abb. 21 Testflächen zur Hemmwirkung von Bioziden und Phagen in Sonneborn

Testflächen Biozide und Phagen am Objekt



[k]

Die Ergebnisse für die in situ Applikation belegen die Wirksamkeit einiger Biozide, aber darüber hinaus auch die unterschiedliche Langzeitwirkung der beiden Phagen. Für den Phagen ϕ CH1 konnte im September 2013 kaum noch eine Hemmung gegenüber der Kontrollfläche ohne Aufbringen von Hemmstoffen gezeigt werden, für das Phagensystem His1 dagegen wurde zu diesem Zeitpunkt eine nahezu vollständige Hemmung erreicht. Es muss hier nochmals darauf hingewiesen werden, dass die Phagen erst dann aktiv werden, wenn die Wirtszellen, also hier die Zielbakterien in eine Phase aktiven Stoffwechsel übergehen.

3.5 Ökologische Aspekte

Die angestrebten Verbesserungen unter ökologischen Aspekten wurden im Hinblick auf die Kopplung von Bioziden bisher nicht erreicht. Da jedoch insbesondere der Ansatz mit Silica-Einschlussverbindungen zu technisch vertretbaren Ergebnissen führte, wird versucht an dieser Entwicklung in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Prof. Behrens, Universität Hannover, weiterzuarbeiten. In Bezug auf die Desinfektion bei akutem Befall wurde durch den Einsatz von UV-C die Applikation von giftigen Hemmstoffen vollständig vermieden. Die Ergebnisse zur Anwendung bei Vergrünung sind ebenfalls als gelungen einzustufen.

Insbesondere die Kulturergebnisse phototropher Organismen unter Grünlicht weisen auf eine sehr vielversprechende Anwendungsmöglichkeit hin, obwohl das eingesetzte Spektrum der im Versuch benutzten Lampe noch keineswegs ideal war.

[k] Zur Vermeidung von Giften bei der Feuchtlagerung kann grundsätzlich zwar der erfolgreiche Einsatz bestätigt werden, allerdings sind hier noch ergänzende materialtechnische Versuche erforderlich, um auch hier die bisher eingesetzten Gifte zu vermeiden.

3.6 Maßnahmen zur Verbreitung der Projektergebnisse

Die Ergebnisse wurden einerseits anlässlich geeigneter Veranstaltungen in die Lehre an der HAWK, der Fachhochschule Potsdam, der Hochschule für Wissenschaft und Technologie, Berlin und der Hochschule für bildende Künste, Dresden einbezogen. Darüber hinaus wurde im Oktober 2013 eine Veranstaltung für Restauratoren und Objektverantwortliche auch der jeweiligen Landesämter durchgeführt, bei der die Ergebnisse vorgestellt, diskutiert und weitere Maßnahmen an konkreten Objekten abgesprochen wurden.

4 Fazit und Ausblick

Das Forschungsvorhaben in der Dorfkirche Sonneborn konnte erfolgreich gestartet werden. Die durchgeführten Versuche bestätigen die im Vorfeld angestellten Vermutungen und Planungen zu den Schadensmechanismen und Maßnahmen. Für Sonneborn wurde außerhalb des Projektrahmens durch die beteiligte Restauratorin, das seitens der Kirchengemeinde einbezogene Büro für Bauphysik und die Objektverantwortlichen vor Ort und im Landesamt auf Grundlage der im Projekt gewonnenen Erkenntnisse ein entsprechendes Sanierungskonzept entwickelt und inzwischen umgesetzt.



Es bleibt zu hoffen, dass dessen Erfolg auch in den nächsten Jahren durch die HAWK in bestimmten Abständen überprüft werden kann.

Im Hinblick auf die Nutzung von UV-C ist der Erfolg auch an porösen Systemen aufgezeigt, allerdings müssen im Einzelfall Voruntersuchungen zur Materialverträglichkeit für das jeweilige Objekt gemacht werden. Auch für die Lagerung unter Sauerstoff Ausschluss konnte eindeutig die Hemmung der Schimmelentwicklung gezeigt werden. Auch hier bleibt jedoch die Testung der Materialverträglichkeit für bestimmte Materialgruppen offen, diese könnte gut im Rahmen von Masterthesen ergänzt werden. Für die Beleuchtung mit Grünem Sicherheitslicht bleibt zu ergänzen, dass zur Beleuchtung möglichst LED Leuchtmittel eingesetzt werden sollten, da diese wesentlich weniger Strahlungsenergie bei gleichem Helligkeitsempfinden einbringen.

[k]

Darüber hinaus ist hier zwingend die mögliche Auswirkung des veränderten Bestrahlungsspektrums auf die ebenfalls in vielen Objekten vorkommenden Pilze zu untersuchen. Derartige Testungen erfolgen in anderem Rahmen für die in der Mikwe relevanten Schimmelpilzarten derzeit an der HAWK. Die im Projektantrag aufgeführten ökologischen Ziele der Untersuchungen konnten erreicht werden. Sowohl die Vermeidung giftiger Biozide als auch die Auswirkungen der gegebenenfalls gesundheitsaber natürlich auch die Objekte schädigenden Mikroorganismen können weitgehend durch die hier vorgestellten Arbeitsschritte und Materialien vermieden oder zumindest deutlich reduziert werden.

Die erzielten Ergebnisse wurden einem interessierten Fachpublikum anlässlich der Abschlusstagung an der HAWK im Oktober 2013 vorgestellt. Hier ergab sich auch die Möglichkeit ein weiteres Objekt für die Anwendung von Phagen in geplante Untersuchungen zur Applikation und Verlässlichkeit der Methode einzubeziehen. Geplant ist dies ebenfalls im Rahmen einer entsprechend zu formulierenden Masterthesis.



5. Literaturangaben

Ascari, Z.: Die Juden in Köln. Von den ältesten Zeiten bis zur Gegenwart, Verlag J.P. Bachem, Köln 1959

Giacobini, C.: Chronicle of a Biodeterioration Problem in the Field of Fine Arts, in: Biodeterioration of Cultural Property 2, Proceedings of the 2nd International Conference on Biodeterioration of Cultural Property, October 5-8, 1992, Tokyo 1993

Glenkinger, C.: Festigung von Wandmalereien mit Celluloseethern und Kieselsäureester, Wirkungsweise und Möglichkeiten der Überprüfung, unveröffentlichte Diplomarbeit an der Fachhochschule Potsdam, 2001.

[k] Hagenow, J.; Kopplung von Fungiziden an Celluloseether zur Festigung von Wandfarben, unveröffentlichte Bachelor-Thesis an der Georg August Universität Göttingen, Institut für physikalische Chemie, Göttingen 2011

Heinemann, S.: Bakterieller Befall auf salzbelasteten Architekturoberflächen, Untersuchungen zu den Wachstumsbedingungen in situ. unveröffentlichte Master-Thesis an der HAWK, Hildesheim/Holzminden/Göttingen, 2006

Herrmann, S.: Die Anwendung von nanoskaligen Silica-Partikeln in der Konservierung/Restaurierung. unveröffentlichte Master-Thesis an der HAWK Hildesheim, Holzminden, Göttingen, 2014

Herzog, S.: Auswirkungen von Salzminderungskompressen bei mikrobieller Belastung, unveröffentlichte Bachelor-Thesis an der HAWK, Hildesheim/Holzminden/Göttingen, 2008.

Kastner, C.: Regulation der Sporenkeimung und des Sekundärmetabolismus durch Licht in *Aspergillus nidulans*. Dissertation, Fakultät für Chemie und Biowissenschaften, Karlsruher Institut für Technologie (KIT) – Universitätsbereich, 2010

Kunz, L.: Zur Problematik der Vergrünung von Kulturgütern aus mineralischen Materialien. Unveröffentlichte Master-Thesis an der HAWK Hildesheim, Holzminden, Göttingen, 2014

Tinzl, C., Oldenbourg, C., Petersen, K., Fricke- Tinzl, H., Hilge, C. und Katkov, M.: UV- C- Strahlung zur Entfernung und Kontrolle von Algenbelägen an wandgebundenen Kunstwerken und Steinskulpturen: Eine Alternative zur Biozid-Anwendung. In: Restauratorenblätter Band 16 Mayer & Comp Klosterburg – Wien, S.127-138, 1996

Scheer, M.: Kieselsäureester auf Architekturoberfläche – Wechselwirkung mit mikrobieller Besiedlung. unveröffentlichte Master – Thesis an der HAWK Hildesheim / Holzminden / Göttingen, 2007

Schütte, S.: Von der Ausgrabung zum Museum – Kölner Archäologie zwischen Rathaus und Praetorium Ergebnisse und Materialien 2006-2012, ARCHÄOLOGISCHE ZONE / JÜDISCHES MUSEUM und die Autoren, 2. Auflage Rasch Druckerei und Verlag GmbH & Co. KG, Köln 2012

Strlič, M., Thomas, S.: (LANBOZ, Muzeum Narodowego w Krakowie, Krakow, Poland) E=mc2 / Efficiency is Micro Climate Control. Vortrag: NetHeritage Workshop, 6. April 2011, MNK (Muzeum Narodowe Krakowie)

Thomas, J., Hackney, S., Joyce Townsend, J.: Anoxic Frames at Tate. Showcases inside out. Vortrag: Porto/Portugal, 25 und 26 Mai 2009