Zur Homepage der Dissertation

Mikrobieller Angriff auf synthetische Polymere

- Untersuchungen im Rahmen der Denkmalpflege -

Vom Fachbereich Biologie, Geo- und Umweltwissenschaften
der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

angenommene Dissertation

vorgelegt von

Christiane Heyn

September 2002

Erstreferent: **Prof. Dr. Wolfgang E. Krumbein**

Korreferentin: **Prof. Dr. Sigrid Jannsen**

Tag der Disputation: **3. September 2002**

Meinen Eltern in Dankbarkeit gewidmet

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung Seite

1.1. Schädigungen kulturhistorischer Objekte durch Mikroorganismen 1
1.1.1. Von kulturhistorischen Objekten isolierte Mikroorganismen und Auswahlkriterien für deren Einsatz in vorliegenden Untersuchungen 3

1.2. Maßnahmen zur Erhaltung von Kulturgütern 3

1.3. Die synthetischen Polymere 5
1.3.1. Synthetische Polymere in der Denkmalpflege 5
1.3.2. Einsatz der untersuchten synthetischen Polymere in der Konservierung 6
1.3.3. Die untersuchten synthetischen Polymere 8
1.3.4. Schutz der synthetischen Polymere gegenüber mikrobiellem Angriff 9

1.4. Zielsetzung 9

2. Material und Methoden

2.1. Mikroorganismen 11
2.1.1. Herkunft der Bakterien, Pilze und Hefen 11
2.1.2. Herkunft der schwarzen Pilze 12

2.2. Die eingesetzten synthetischen Polymere 12
2.2.1. Lösungs- und Verdünnungsmittel der synthetischen Polymere 17

2.3. Medien 17
2.3.1. Isolierungs- und Anreicherungsmedien 18
2.3.2. Mineralsalzmedien 20
2.3.3. Polymermedien 20

2.4. Animpfen, Inkubation und Auswertung der Versuchsansätze 21

2.5. Respirationsmessungen mit Hilfe der Warburg-Technik 21
2.5.1. Versuchsdurchführung 22
2.5.2. Berechnung des Sauerstoffverbrauches 22

2.6. Einfluß zusätzlicher Mineralsalze und unterschiedlicher Konzentrationen der synthetischen Polymere auf das Wachstum der Mikroorganismen 23
2.6.1. Vergleich des mikrobiellen Wachstums auf synthetischen Polymeren in verschiedenen Mineralsalzmedien 23
2.6.2. Respirationsmessungen 23
2.6.3. Untersuchungen mit Festmedien 23
2.6.4. Wuchsformen der schwarzen Pilze auf Polymerfestmedien 24

2.7. Chemische Analysen der Produkte 24

2.8. Mikrobieller Angriff auf Klucel E und Cellulose 25
2.8.1. Vergleich des mikrobiellen Wachstums auf Klucel E und Cellulose 25
2.8.2. Nachweis der cellulolytischen Aktivität der Mikroorganismen bei Wachstum auf Klucel E 25
2.8.3. Nachweis der cellulolytischen Aktivität der Mikroorganismen bei Wachstum auf Cellulose 26

2.9. Mikrobieller Angriff auf Polyvinylalkohol 27
2.9.1. Vergleich des mikrobiellen Wachstums auf Mowiol 4-88 und Mowiol 4-98 27
2.9.2. Bestimmung des Polyvinylalkoholgehaltes in Mowiol 4-98 28

2.10. Esterasenachweis 29

2.11. Mikrobielles Wachstum auf Polymerfilmen 30
2.11.1. Beschichtung der Deckgläschen mit Polymerfilmen und Animpfen mit Mikroorganismen 30
2.11.2. Stereomikroskopische Untersuchungen und rasterelektronenmikroskopische Präparation 30

2.12. Wachstumshemmende Wirkung verschiedener Substanzen in synthetischen Polymeren auf das mikrobielle Wachstum 31
2.12.1. Zinksulfat 31
2.12.2. Kupfersulfat und Kupferchlorid 31
2.12.3. Vergleich der wachstumshemmenden Wirkung von Kupfersalzen bei verschiedenen pH-Werten 32
2.12.4. Hemmung des mikrobiellen Angriffs auf Polymerfilme durch Kupfersulfat und Kupferchlorid 32

3. Ergebnisse

3.1. Untersuchungsmethoden und -bedingungen zum mikrobiellen Abbau synthetischer Polymere 33
3.1.1. Wachstum der Mikroorganismen auf synthetischen Polymeren in Verbindung mit verschiedenen Mineralsalzmedien nach ASTM- und ISO-Norm 33
3.1.2. Einfluß zusätzlicher Mineralsalze und unterschiedlicher Polymerkonzentration auf das Wachstum der Mikroorganismen 33
3.1.2.1. Sauerstoffverbrauch der Mikroorganismen in 2 %igen Polymermedien mit und ohne zusätzliche Mineralsalze 34
3.1.2.2. Sauerstoffverbrauch der Mikroorganismen in Medien mit 2, 5 oder 10 %iger Polymerkonzentration mit und ohne zusätzliche Mineralsalze 42

3.1.2.3. Einfluß von 2 und 5 %iger Polymerkonzentration und zusätzlichen Mineralsalzen in Festmedien auf das Wachstum von Pilzen, Hefen und Bakterien 45
3.1.2.4. Einfluß von 2 und 5 %iger Polymerkonzentration und zusätzlichen Mineralsalzen auf das Wachstum der schwarzen Pilze 56

3.2. Einfluß des Polymers, der Polymerkonzentration und zusätzlicher Mineralsalze auf die Wuchsform der schwarzen Pilze 66

3.3. Vergleich der Abbaubarkeit unterschiedlich formulierter synthetischer Polymere 71

3.3.1. Ergebnisse der chemischen Analysen von synthetischen Polymeren 71
3.3.1.1. Chemische Zusammensetzung der synthetischen Polymere 72
3.3.1.2. Nachweis von chemischen Zusätzen und biostatisch wirksamen Bestandteilen in synthetischen Polymeren 74

3.3.2. Wachstum und cellulolytische Aktivität der Mikroorganismen auf Klucel E und Cellulose 75
3.3.2.1. Das Wachstum der Mikroorganismen auf Klucel E - und Cellulose – Festmedien 75
3.3.2.2. Cellulolytische Aktivität der Mikroorganismen bei Wachstum auf Klucel E 76
3.3.2.3. Cellulolytischen Aktivität der Mikroorganismen bei Wachstum auf Cellulose 78

3.3.3. Wachstum der Mikroorganismen auf Mowiol 4-88 und Mowiol 4-98 78
3.3.3.1. Mikrobieller Abbau von Polyvinylalkohol aus Mowiol 4-98 82

3.3.4. Wachstum der Mikroorganismen auf Mowilith DM 5 und Mowilith 20 83

3.4. Hemmung des mikrobiellen Wachstums auf synthetischen Polymeren durch verschiedene Substanzen 85
3.4.1. Einfluß von verschiedenen Zinksulfatkonzentrationen auf das Wachstum der Mikroorganismen auf synthetischen Polymermedien 85
3.4.2. Einfluß von Kupfer(II)sulfat, Kupfer(I)chlorid oder Kupfer(II)chlorid in synthetischen Polymeren auf das mikrobielle Wachstum 92
3.4.2.1. Einfluß verschiedener pH-Werte auf das mikrobielle Wachstum auf kupfersalzhaltigen Polymermedien 104
3.4.3. Untersuchungen zum mikrobiellen Angriff auf Polymerfilme und deren Hemmung durch Kupfersalze 108
3.4.3.1. Mikrobieller Angriff auf Polymerfilme 108
3.4.3.2. Hemmung des mikrobiellen Wachstums auf Polymerfilmen durch Kupfersalze 116

4. Diskussion

4.1. Anwendungsbereiche synthetischer Polymere 119

4.2. Methoden und Mikroorganismen zur Untersuchung des mikrobiellen Abbaus synthetischer Polymere 120
4.2.1. Untersuchungsbedingungen der vorliegenden Arbeit und deren Optimierung 121
4.2.2. Auswirkung der Polymerkonzentration und zusätzlicher Mineralsalze in synthetischen Polymeren auf mikrobielles Wachstum der Pilze, Hefen und Bakterien 124
4.2.3. Auswirkung der Polymerkonzentration und zusätzlicher Mineralsalze in synthetischen Polymeren auf mikrobielles Wachstum der schwarzen Pilze 127

4.3. Chemische Charakterisierung der synthetischen Polymere 131
4.3.1. Herstellung und Verwendung synthetischer Polymere 131
4.3.2. Herstellerangaben und ihre Aussagefähigkeit 131
4.3.3. Additive 132
4.3.4. Einfluß von Lösungsmitteln auf die Eigenschaften und den mikrobiellen Abbau synthetischer Polymere 135
4.3.5. Analysenergebnisse im Kontext zu Herstellerangaben 137

4.4. Mikrobielles Wachstum auf Klucel E und Cellulose 141
4.4.1. Warum vergleichende Untersuchungen zum mikrobiellen Wachstum auf Klucel E und Cellulose? 141
4.4.2. Mikrobielles Wachstum und cellulolytische Aktivität auf Klucel E und Cellulose 142
4.4.3. Die Cellulosederivate, ihre Zusammensetzung und mögliche Auswirkungen auf einen mikrobiellen Angriff 145

4.5. Mikrobielles Wachstum auf Polyvinylalkohol 147
4.5.1. Abbau von Polyvinylalkohol durch Mikroorganismen 149

4.6. Abbau von Polyvinylacetat durch Esterasen 150

4.7. Schutzsubstanzen für synthetische Polymere 152
4.7.1. Bariumsulfid und Bleioxid als Schutzsubstanzen in synthetischen Polymeren 152
4.7.2. Zinksulfat als Schutzsubstanz in synthetischen Polymeren 153
4.7.3. Kupfersalze hemmen den mikrobiellen Abbau synthetischer Polymere 153

4.8. Verschiedene Faktoren beeinflussen den mikrobiellen Abbau synthetischer Polymere 159

4.9. Einsatz von Copolymeren oder "kombinierten" Polymeren an Objekten 162

4.10. Wichtige Eigenschaften synthetischer Polymere bei Anwendung an Objekten 162

5. Zusammenfassung 165

6. Literaturverzeichnis 168

6.1. Publikationen, Vorträge und Poster 185

7. Anhang

7.1 Teilnahme an Tagungen 186

7.2. Abkürzungsverzeichnis 187

7.3. Abbildungsverzeichnis 189

7.4. Tabellenverzeichnis 192

1. Einleitung

1.1. Schädigungen kulturhistorischer Objekte durch Mikroorganismen

Kulturgüter sind wertvolle und oftmals sehr empfindliche Objekte, die uns aus zurückliegenden Jahren erhalten geblieben sind. Über Jahrhunderte äußeren Faktoren ausgesetzt, haben sie meist enorme Schädigungen unterschiedlicher Art erfahren, wodurch sich ihre Substanz und ihr Erscheinungsbild verändert hat. Heute werden sie in wenigen Jahren oftmals stärker geschädigt als früher in Jahrzehnten. Diese im steigenden Maße gravierenden Zerfallserscheinungen zwingen die Verantwortlichen zum Handeln. Die nach heutigem Wissensstand durchgeführten Sanierungsmaßnahmen lassen allerdings häufig bereits nach wenigen Jahren irreparable Schäden erkennen.

Fundierte Erkenntnisse über die durch Mikroorganismen induzierten Schäden gibt es schon seit Jahren auf dem Gebiet der Biodeterioration von Marmor (Anagnostidis et al., 1992; Diakumaku et al., 1995; Gorbushina et al., 1993; Krumbein und Urzì, 1993; Soukharjevski et al., 1994; Sterflinger, 1995; Sterflinger und Gorbushina, 1997; Sterflinger und Krumbein, 1997; Urzì et al., 1992; Wollenzien et al., 1995), Sandstein (Bock, 1987; Braams, 1992; Caneva und Salvadori, 1987; Eckhardt, 1994; Griffin et al., 1991; Huek van der Plas, 1968; Ionita, 1971; Jaton, 1971; Koestler, 2001; Koestler et al., 1985; Krumbein, 1998; Krumbein et al., 1996; Kuroczkin et al., 1988; Lewis et al., 1988; Leznicka et al., 1988; May et al., 1993; Palmer und Hirsch, 1996; Petersen et al., 1988b und 1998; Pochon und Jaton, 1968; Saiz-Jimenez, 1997; Warscheid, 1990; Warscheid und Krumbein, 1994 und 1996; Wilimzig und Bock, 1996; Wolf, 1997) und Glas (Drewello, 1993; Krumbein et al., 1991, 1997 und 1998; Rudolph, 1993; Tennent, 1981). Auch die mikrobiellen Einflüsse auf die Zerstörung von Wandmalereien sind durch wissenschaftliche Untersuchungen erforscht (Garg et al., 1995; Giacobini et al., 1988; Guglielminetti et al., 1994; Lazár und Dumitru, 1973; Petersen, 1996; Petersen und Krumbein, 1991 und 1994; Petersen et al., 1992; Petushkova und Lyalikova, 1986; Raschle, 1984). Obwohl diese Kenntnisse vorliegen, werden die durch Mikroorganismen induzierten Schäden oftmals nicht oder nur in unzureichender Weise anerkannt und in den Restaurierungsmaßnahmen berücksichtigt.

Kommt es infolge mikrobieller Besiedlung zu Veränderungen des Materials am Objekt, so ist das meistens auf ein komplexes Zusammenwirken verschiedener Arten von Mikroorganismen zurückzuführen. Eine einzelne Art ist selten allein für Schäden am Objekt verantwortlich. Häufig ermöglicht das Wachstum einer Art und die damit

verbundene Schädigung des Objektes anderen Organismen ein Wachstum. Eine bereits vorhandene Besiedlung kann insbesondere bei Objekten im Freien durch Staub, Luft- und Regenimmission verstärkt werden. Aber auch durch Vögel und Insekten können weitere Keime eingebracht werden.

Die von Kulturgütern isolierten Mikroorganismen sind überwiegend chemo-organotroph lebende Organismen, welche auf organischen Kohlenstoff als Nahrungs- und Energiequelle angewiesen sind. Der Kohlenstoffbedarf dieser Mikroorganismen wird z. T. aus Bestandteilen des Kulturgutes gedeckt. Dabei handelt es sich entweder um Teile des Originals, durch Restaurierungsmaßnahmen eingebrachte Materialien oder Verschmutzungen mit organischen Komponenten. An Kulturgütern sind auch Flechten (Gehrmann et al., 1992; Salvadori und Lazarini, 1991; Seaward, 1989; Williams und Rudolph, 1974) vertreten, und insbesondere bei hoher Feuchtigkeit und Lichteinfall auch autotroph lebende Algen und Cyanobakterien (Gorbushina et al., 1999; Krumbein, 1983; Ortega-Calvo et al., 1992; Petersen et al., 1992; Petersen und Krumbein, 1991 und 1994).

Die Biodeteriorationsprozesse sind in den seltensten Fällen auf die Oberfläche des Objektes beschränkt, sondern sind insbesondere bei vorhandener Porösität auch zentimetertief. Ein durchdringendes Wachstum ist besonders bei Pilzen zu beobachten, wodurch es zur Auflockerung oder Abblätterung des Materials kommt. Die Besiedlung durch pigmentierte Mikroorganismen hat eine optische Beeinträchtigung des Objektes zur Folge (Krumbein, 1992 und 1993; Sterflinger, 1999; Urzì und Realini, 1998; Urzì et al., 1993). Desweiteren können Verfärbungen durch Umwelteinflüsse, physikalisch-chemische Reaktionen (Grote und Krumbein, 1992) oder Restaurierungs- und Konservierungsmaßnahmen hervorgerufen oder beeinflußt werden (Krumbein, 1992 und 1993). Bei der Verwertung von organischem Substrat durch die Mikroorganismen kann es zur Bildung und Ausscheidung von Säuren kommen (Braams, 1992; Eckhardt, 1982; Krumbein, 1983), die wiederum die organischen Bestandteile angreifen. Durch Wechsel der Feuchteverhältnisse erfolgen Schrumpfungs- und Quellungsvorgänge am Objekt. Dies bedingt eine Auflockerung des Gefügematerials, wodurch mikrobielles Wachstum einerseits erleichtert wird und andererseits eine Festigung mit Fixativen notwendig macht. Um die Schädigungen durch Mikroorganismen zu reduzieren, müssen Maßnahmen zur Erhaltung kulturhistorischer Objekte erfolgen.

1.1.1. Von kulturhistorischen Objekten isolierte Mikroorganismen und Auswahlkriterien für deren Einsatz in vorliegenden Untersuchungen

Seit vielen Jahren werden Untersuchungen in dem Bereich der Biodeterioration von kulturhistorischen Objekten und Monumenten durchgeführt. Im Rahmen verschiedener Forschungsprojekte der Arbeitsgruppe Geomikrobiologie, wurden diverse Mikroorganismen isoliert. In die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Organismengruppen einbezogen. Die Bakterien, Pilze und Hefen wurden von Kulturdenkmälern in Deutschland und Brasilien isoliert, sind aber ubiquitäre Organismen. Außerdem wurden schwarze Pilze, die zu der Gruppe der Dematiaceae gehören, eingesetzt. Für diese Organismen wird teilweise ein hefeähnliches Wachstumsmuster oder microkoloniales Wachstumsverhalten beschrieben (Staley et al., 1982; Wollenzien et al., 1997). Diese schwarzen Pilze wurden an Kulturgütern im mediteranen Raum, in Deutschland und in Rußland nachgewiesen und isoliert (Braams, 1992; Diakumaku, 1996; Gorbushina und Krumbein, 1999; Gorbushina et al., 1993, 1996 und 1997; Krumbein und Urzì, 1993; Kuroczkin et al., 1988; Petersen et al., 1988a und b; Sterflinger, 1995; Sterflinger und Gorbushina, 1997; Urzì et al., 1995; Wollenzien et al., 1995). Diese Organismen sind zum Teil an extreme Standortbedingungen angepaßt, wo sie extreme Dürren, Salzstress, hohe Temperaturen und geringes Substratangebot überleben (Sterflinger und Krumbein, 1997; Wheeler und Bell, 1988;).

1.2. Maßnahmen zur Erhaltung von Kulturgütern

Im Bereich der Biodeterioration von Kulturgütern wurden insbesondere in den letzten Jahren wissenschaftliche Untersuchungen durchgeführt. Die daraus erhaltenen Erkenntnisse über die Wechselwirkungen zwischen Mikroorganismen und Kulturgütern wurden in Restaurierungs- und Konservierungsmaßnahmen einbezogen. Wenn ein Befall durch lebensfähige Mikroorganismen am Objekt vorliegt, werden die Organismen anhand winziger Materialproben kultiviert (Petersen et al., 1993). Um das mögliche Schadenspotential dieser Mikroorganismen am Objekt zu ermitteln, werden u.a. ihre Möglichkeiten zur Substratverwertung (Petersen und Krumbein, 1994) und/oder zur Bildung von organischen Säuren (Braams, 1992 und Warscheid, 1990) ermittelt. Ergänzende Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop geben darüber Aufschluß, ob Sporen als Überdauerungsstadien vorliegen. Weitere Untersuchungsmethoden für die Feststellung des Befalls durch Mikroorganismen an Kulturgütern wurden von Bassi und Giacobini (2001) Krumbein (1983), Raschle (1994) und Warscheid et al. (1990) beschrieben.

Werden Mikroorganismen an Kulturgütern nachgewiesen und sind restauratorische Maßnahmen geplant, wird oftmals versucht, die mikrobielle Aktivität am Objekt mittels verschiedener Verfahren zu unterbinden bzw. zu reduzieren. Eine Methode zur Reduzierung der mikrobiellen Aktivität an Kulturdenkmälern ist die Anwendung von UV-Strahlung (Bartolini, et al., 1999; Hilge et al., 1998; Tinzl et al., 1996; Van der Molen et al., 1980). Außerdem wurden teilweise an Gebäuden, ohne die heutige Kenntnis der Folgen, Bauteile durch Sandstrahlen oder Ansäuern von den, durch Mikroorganismen angegriffenen Oberschichten befreit und sahen dann wie "neu" aus. Ein Abtragen von Oberschichten bewirkte nur kurzfristig schöneres Aussehen, aber keinen anhaltenden Schutz gegenüber Wiederbesiedlung. Eine sehr häufig an Kulturdenkmälern eingesetzte Methode zur Reduzierung der mikrobiellen Aktivität ist die Anwendung von Bioziden (Caneva et al., 1991; Diakumaku, 1992; Diakumaku et al., 1997; Kaiser und Raschle, 1996; Koestler et al., 1993; Krumbein et al., 1993a,1993b und 1993c; Lisi et al., 1992; Petersen und Krumbein, 1994; Petersen und Fricke-Tinzl, 1996; Tiano et al., 1995; Young et al., 1995). Desweiteren wurde in dem Bereich der Denkmalpflege auch der Einsatz von Kupfer diskutiert (Becker et al., 1994; Wilimzig und Bock, 1995).

Auf Grund der äußeren Einwirkungen sind kulturhistorische Objekte oftmals sehr angegriffen und restaurierungsbedürftig. Wenn eine Konservierung oder Restaurierung vorgenommen wird, sollte nach Abschätzung des mikrobiell bedingten Gefährdungspotentials die Applikation von Schutz- und Festigungsmitteln besonders gut bedacht sein und den jeweiligen Gegebenheiten des Objektes gemäß erfolgen. Denn bei genauerer Analyse dürfte sich gerade eine Vielzahl der Folgeschäden restauratorischer Maßnahmen, ganz oder zumindest teilweise auf Aktivierung des mikrobiellen Schadenpotentials durch Arbeiten am Objekt oder auf die verwendeten Festigungsmittel zurückführen lassen.

In dem Bereich der Denkmalpflege werden zur Restaurierung und Konservierung der Objekte viele verschiedene Materialien eingesetzt. Seit Jahrhunderten werden Naturstoffe als organische Bindemittel verwendet (z. B. Ei, Cellulose, Hautleim). Durch die jahrelangen Erfahrungen der Restauratoren und Wissenschaftler ist allgemein bekannt, daß diese natürlichen Festigungsmaterialien durch Umweltfaktoren und Mikroorganismen angegriffen werden. Auf Grund dieser Erkenntnis erfolgte während der letzten Jahre verstärkt die Anwendung von synthetischen Polymeren zur Restaurierung und Konservierung von kunsthistorischen Objekten. Von diesen Materialien wird eine lange Dauerhaftigkeit erwartet.

1.3. Die synthetischen Polymere

1.3.1. Synthetische Polymere in der Denkmalpflege

Von der Industrie werden keine speziellen Materialien für den Bereich der Denkmalpflege hergestellt oder vertrieben. Eine Auswahl zu untersuchender Polymere ist erschwert, da bisher wenige Untersuchungen zum mikrobiellen Angriff auf in der Denkmalpflege eingesetzte synthetische Polymere und Imprägnierungsmittel vorliegen (Fahd, 1994; Heyn et al., 1995 und 1996a; Heyn et al., im Druck; Honsinger und Sasse, 1988; Koestler 2000; Koestler et al., 1988; Leznicka et al., 1991; Petersen et al., 1993 und 1998; Pinna und Salvadori, 1999; Tiano et al., 2000; Warscheid und Krumbein, 1994). In der Denkmalpflege eingesetzte Produkte werden von der Industrie für ganz andere Zwecke hergestellt. Auf Grund der vorgegebenen Bedingungen gibt es keine andere Möglichkeit, als bekannte oder neue Produkte des Marktes von Fall zu Fall auf ihre Verwendungsmöglichkeit in der Denkmalpflege zu testen (Doménech-Carbó, 1999). Produkte, die an verschiedenen Objekten mit Erfolg eingesetzt wurden, werden daraufhin immer öfter verwendet (Blackshaw und Ward, 1988). Aus Bereichen des Bauwesens bekannte und für diesen Zweck optimierte Schutzstoffe werden ebenfalls an denkmalgeschützten Gebäuden eingesetzt (Petersen et al., 1998). Dies kann an Kulturdenkmälern manchmal zu unerfreulichen Ergebnissen in Form von Glanzbildung, Porenverschluß, unbefriedigende Eindringtiefe und schwer tolerierbaren farblichen Abweichungen führen. Aus verständlichen Gründen werden deshalb einige Produkte für den Einsatz an kulturhistorischer Bausubstanz von Denkmalpflegern und Restauratoren abgelehnt oder nur aus Mangel an besseren Alternativen eingesetzt. Unter den Auswahlkriterien für synthetische Polymere in der Denkmalpflege wird der zu erwartenden Stabilitätserhöhung und potentiellen Reversibilität des jeweiligen Produktes bisher die größte Aufmerksamkeit zuteil. Was nützt aber die gelungenste Festigung mit einem potentiell reversiblen Präparat, wenn seine biologische Resistenz und Dauerhaftigkeit in keiner Weise den Anforderungen entsprechen?

Acrylate (z. B. Paraloid B-72, Primal AC 33 und Primal AC 35) , Polyvinylalkohole (z. B. Mowiol 4-88 und Mowiol 4-98), Polyvinylacetate (z. B. Mowilith DM 5 und Mowilith 20), Polyurethan und Cellulosederivate (z. B. Klucel E) sind die häufigsten in der Denkmalpflege eingesetzten synthetischen Polymere. Die in dieser Arbeit eingesetzten synthetischen Polymere sind mit den chemischen Bezeichnungen der Hauptbestandteile und den Herstellern in Tabelle 1 zusammengefaßt. Eine ausführliche Beschreibung der verwendeten synthetischen Polymere wird im Abschnitt 2.2. gegeben.

Tab. 1: Die verwendeten synthetischen Polymere.

Produkte	Chemische Bezeichnung der Hauptbestandteile	Hersteller
Klucel E	Hydroxypropylcellulose	Hercules-Aqualon (Deutschland)
Mowiol 4-98	Polyvinylalkohol	Hoechst (Deutschland)
Mowiol 4-88	Polyvinylalkohol	Hoechst (Deutschland)
Mowilith 20	Polyvinylacetat	Hoechst (Deutschland)
Mowilith DM 5	Vinylacetat-Acrylsäureester	Hoechst (Deutschland)
Paraloid B-72	Acrylatesterpolymerisat	Rohm & Haas (Philadelphia, USA)
Primal AC 33	Reinacrylatdispersion	Rohm & Haas (Philadelphia, USA)
Primal AC 35	Reinacrylatdispersion	Rohm & Haas (Philadelphia, USA)

1.3.2. Einsatz der untersuchten synthetischen Polymere in der Konservierung

Synthetische Polymere werden sehr häufig und vielseitig in dem Bereich der Konservierung und Restaurierung eingesetzt (Laurenzi-Tabasso, 1993; Piacenti, 1994). Anwendungsbeispiele der untersuchten synthetischen Polymere und anderer Materialien werden in Tabelle 2 gegeben. Außer im Bereich der Denkmalpflege an Gebäuden und Wandmalereien (Falvey, 1981; Heyn, 1993 und 1996b; Petersen und Hammer, 1993) werden sie für die Konservierung von Materialien wie Holz (Unger und Unger, 1995), Leder, Textil (Masschelein-Kleiner und Bergiers, 1984; Nicolaus, 1997; Timár-Balázsy, 1991; Verdu et al., 1984), Papier (Vodopivec und Černič-Letnar,1990) und Gemälde (Nicolaus, 1997) verwendet. Bei der Holzkonservierung werden überwiegend Paraloid B-72, Primal AC 33, Klucel E und Polyvinylacetate eingesetzt. Auch in diesem Bereich konnte ein mikrobieller Angriff auf diese Materialien durch Holz besiedelnde Mikroorganismen nachgewiesen werden (Zusammenfassung in Unger und Unger, 1995). In der Textilrestaurierung und Konservierung werden insbesondere häufig verschiedene Primal-Typen (Primal AC 33), Polyvinylacetat (Mowilith DM 5 und Produkte der Firma Vinamul Limited, England) und verschiedene Paraloid-Typen (u.a. Paraloid B-72) eingesetzt (Timár-Balázsy, 1991; Masschelein-Kleiner und Bergiers, 1984; Verdu et al., 1984). Für die Erhaltung von Silber wurde erfolgreich Paraloid B-72 verwendet (De Witte, 1973/1974). Insbesondere bei dem Einsatz von synthetischen Polymeren zur Konservierung von Gemälden (Ölgemälden) ist auch das optische Erscheinungsbild des damit behandelten Objektes von Bedeutung (Nicolaus, 1997). Die Polymerzusammensetzung von Paraloid B-72 wird auf Grund seines günstigen Brechungsindexes für eine gute Farbwiedergabe als

besonders geeignet hervorgehoben (De Witte et al., 1981). In Museen wird deshalb an Gemälden überwiegend Paraloid eingesetzt (persönliche Information von Restauratoren).

Tab. 2: Einsatz synthetischer Polymere.

Synthetische Polymere	**Objektmaterial**	**Literatur**
Klucel, Mowilith DM 55, Mowilith 35/73, Mowiol 4-98 Paraloid B-72	Wandmalerei	Falvey (1981), Heyn (1993), Heyn et al. (1996b), Petersen und Hammer (1993)
Paraloid B-72, Primal AC 33	Stein	Eltgen (1999), Pérez et al. (1995), Rossi-Manaresi et al. (1995), Santamaria und Laurenzi-Tabasso (1995)
Paraloid B-72, Klucel, Polyvinylalkohol, Methylcellulose, Carboxymethylcellulose	Papier	Vodopivec und Černič-Letnar (1990)
Paraloid B-72	Glas	Agnini (1999)
Paraloid B-72	Bronze	Nugari und Bartolini (1997)
Paraloid B-72	Silber	De Witte (1973/1974)
Klucel E, Polyvinylacetat, Paraloid B-72, Primal AC 33, Methylmethacrylat	Holz	Nicolaus, 1997, Carlson und Schniewind (1990), Simunkova et al. (1983) Unger und Unger (1995),
Klucel, Mowiol 4-88, Mowilith DM 5, Mowilith 30, Paraloid B-72, Primal	Gemälde	Nicolaus (1997)
Primal AC 33, Mowilith DM 5, Paraloid B-72, Polyvinylacetatdispersionen (Vinamul Limited, England)	Textil	Abdel-Kareem (2000), Masschelein-Kleiner und Bergiers (1984), Nicolaus (1997), Timár-Balázsy (1991), Verdu et al. (1984)
Paraloid B-72, Primal, Klucel, Polyvinylacetat	Malereien auf ethnologischen Objekten	Horton-James et al. (1991)

Der Restaurator C.V. Horie (Manchaster, England) beschäftigt sich seit Jahren mit synthetischen Polymeren zur Restaurierung und Konservierung von Museeums-objekten. Sowohl in seinem, unter Restauratoren sehr anerkannten Buch "Materials in Conservation" (1987), als auch im gleichlautendem Kurs im Rahmen der Summer-

school (London, England, 1993) wird über die Farbe, das Erscheinungsbild, den Brechungsindex, die Glastemperatur, die Verarbeitung und weitere Eigenschaften der Polymere informiert. Mögliche mikrobielle Kontamination der Exponate, ein Angriff durch die Mikroorganismen auf die Konsolidierungsmittel oder Folgen für die Eigenschaften der Produkte werden nicht genannt. Eigene Erfahrungen während dieses Kurses (1993) bestätigten die Annahme, daß auch teilnehmende Restauratoren sich bislang in keiner Weise mit der Problematik der mikrobiellen Kontamination der Exponate beschäftigten. Durch die internationalen Teilnehmer werden die Informationen aus diesen Kursen (Materials in Conservation, Horie 1993, Summer School, London, England) an Restauratoren in der ganzen Welt vermittelt. Die Unwissenheit über einen mikrobiellen Angriff auf synthetische Polymere und die Exponate ermöglicht, daß ungeeignete Materialien für eine Konservierung verwendet werden. In den folgenden Jahren wurde durch den Kontakt und die Zusammenarbeit mit Restauratoren deutlich, wie groß das Interesse an der Thematik des mikrobiellen Abbaus synthetischer Polymere ist, und daß gewonnene Forschungserkenntnisse in die praktische Arbeit an kulturhistorischen Objekten einbezogen werden.

1.3.3. Die untersuchten synthetischen Polymere

Als Polymer wird hier im wesentlichen das Gesamtprodukt bezeichnet, da in keinem Fall ein reines Polymer ohne Zusatzstoffe verwendet wird. Da in der Literatur der Begriff Polymer benutzt wird, findet er auch in dieser Arbeit Verwendung, auch wenn sie durch andere Reaktionen als durch Polymerisation hergestellt wurden. Alle in dieser Arbeit eingesetzten Produkte wurden nicht von den Herstellern selbst bezogen, sondern über die Firma Kremer (Aichstetten, Deutschland). Von den Herstellern können nur große Gebinde bezogen werden, die die hier benötigte Menge übersteigen würden. Die Produkte wurden aufgrund ihrer z.T. nur sechsmonatigen Lagerfähigkeit in zeitlichen Abständen über den Untersuchungszeitraum gekauft. Deshalb besteht die Möglichkeit, daß die Hersteller ihre Produktzusammensetzung innerhalb des Untersuchungszeitraumes ändern, ohne darauf hinzuweisen. So eine Veränderung fand augenscheinlich bei Mowiol 4-98 statt. Dieses Produkt war zu Beginn der Untersuchungen blaß gelb und änderte seine Farbe bis hin zu einem kräftigen gelb. Dabei kann nur vermutet werden, daß dieser Farbwechsel auf eine Veränderung der Zusammensetzung zurückzuführen ist. Eine ausführliche Beschreibung der eingesetzten synthetischen Polymere wird in Abschnitt 2.2. gegeben.

1.3.4. Schutz der synthetischen Polymere gegenüber mikrobiellem Angriff

Synthetische Polymere beinhalten neben den reinen Polymerverbindungen auch verschiedene Zusätze, sogenannte Additive. Dazu zählen neben Bioziden auch Alterungsschutzmittel, Lichtschutzmittel, Stabilisatoren u.a.. Biozide werden den Produkten zugesetzt, um sie vor mikrobiellem Abbau zu schützen. Insbesondere Dispersionen sind auf Grund ihres Herstellungsverfahren (wäßrig) besonders anfällig gegenüber einem mikrobiellem Angriff und sind deshalb immer mit einem Biozid ausgerüstet (persönliche Informationen von Herstellerfirmen). Es gibt viele verschiedene Biozide (Allsopp und Allsopp, 2001; Hueck van der Plas, 2001; Paulus, 1995; Sharpell, 1980), die sowohl in der Denkmalpflege als auch in synthetischen Polymeren (Cresswell und Holland, 1995; Nugari und Priori, 1985) eingesetzt werden. In Bioziden sind vielfach Kupfer, Zink und Blei enthalten, deren wachstumshemmende Wirkung bekannt ist. Wenn die Inhaltstoffe in den Polymerprodukten nicht zum Schutz der Materialien gegenüber einem mikrobiellen Angriff ausreichen, sollte versucht werden, das Objekt und die verwendeten Konservierungsmittel durch Zugabe wachstumshemmender Substanzen zu schützen. Derartige Maßnahmen sollten bei Anwendung in der Denkmalpflege durch den Kontakt der Menschen mit den zur Restaurierung verwendeten Materialien nicht gesundheitsgefährdend sein.

1.4. Zielsetzung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem mikrobiellen Angriff und der Zerstörung von synthetischen Polymeren. Es wurden solche synthetischen Polymere ausgewählt, die im Bereich der Restaurierung und Konservierung von kulturhistorischen Objekten im In- und Ausland häufig eingesetzt werden. Von den rein synthetisch hergestellten Polymeren wurden Mowilith DM 5, Mowilith 20, Mowiol 4-88, Mowiol 4-98, Paraloid B-72, Primal AC 33 und Primal AC 35 ausgewählt und auf Basis des Naturstoffes Cellulose wird Klucel E verwendet. Ihre unterschiedliche chemische Zusammensetzung ist ein wichtiges Kriterium bei der Auswahl der eingesetzten Produkte. Für die Untersuchungen zum mikrobiellen Angriff auf synthetische Polymere wurden Mikroorganismen ausgewählt, die auf kulturhistorischen Objekten in Deutschland, Rußland, Brasilien und dem mediteranen Raum nachgewiesen wurden. Hervorzuheben sind dabei besonders die schon erwähnten schwarzen Pilze, eine bedeutende Organismengruppe bei der Biodeterioration von Kulturgütern, deren Beteiligung am mikrobiellen Angriff auf synthetische Polymere bislang nicht nachgewiesen wurde.

Die wesentlichen Aspekte der vorliegenden Arbeit zum mikrobiellen Angriff auf synthetische Polymere sind:

1. **Optimierung der Untersuchungsbedingungen zum mikrobiellen Abbau synthetischer Polymere**

- Methoden
- Flüssig- und Festmedien
- Versuchsdauer
- Polymerkonzentration
- zusätzliche Mineralsalze

2. **Mikrobieller Angriff und Wachstumsverhalten schwarzer Pilze auf synthetischen Polymeren**

3. **Vergleich der Abbaubarkeit unterschiedlich zusammengesetzter synthetischer Polymere sowie einzelner Substanzen**

- Chemische Analysen der synthetischen Polymere
- Naturstoff Cellulose und das Cellulosederivat Klucel E
- Primal AC 33 und Primal AC 35
- Mowiol 4-88 und Mowiol 4-98
- Abbau von Polyvinylalkohol aus Mowiol 4-98
- Abbau von Polyvinylacetat durch Esterasen
- Polymerfestprodukte und Dispersionen

4. **Hemmung des mikrobiellen Abbaus synthetischer Polymere durch verschiedene Substanzen**

- Zinksulfat
- Kupfersulfat und Kupferchlorid

In die Beurteilungen der Ergebnisse werden Produkteigenschaften, Alterungserscheinungen, Anwendbarkeit, Einfluß von Lösungsmitteln, Verarbeitung und das Erscheinungsbild bei Anwendung am Objekt mit einbezogen. Abschließend werden aus mikrobiologischer Sicht Empfehlungen bezüglich einer Anwendung synthetischer Polymere an kulturhistorischen Objekten gegeben.

2. Material und Methoden

2.1. Mikroorganismen

2.1.1. Herkunft der Bakterien, Pilze und Hefen

Für die Untersuchungen wurden Bakterien, Pilze und Hefen verwendet, die im Rahmen verschiedener Forschungsprojekte der Arbeitsgruppe Geomikrobiologie von Wandmalereien isoliert werden konnten (Tab. 3). Obwohl die Hefen systematisch zu den Pilze gehören, werden sie aus Definitionsgründen in vorliegender Arbeit bewußt unterschieden. Die Auswahl der Mikroorganismen erfolgte einerseits unter Berücksichtigung besonderer Standortfaktoren, zum anderen wurden jene Mikroorganismen ausgewählt, die generell häufig an Kulturdenkmälern nachgewiesen wurden. Die Bakterien wurden zur Identifizierung an die Deutsche Sammlung für Mikroorganismen (DSM) in Braunschweig geschickt. Die Identifizierung der Pilzisolate und der Hefen wurde im Centraalbureau voor Schimmelcultures in Baarn in den Niederlanden durchgeführt.

Tab. 3: Bakterien, Pilze und Hefen mit Probenorten.

Mikroorganismen	Probenorte der Wandmalereien
Bakterien	
Bacillus licheniformis	Salvodor da Bahia (Brasilien)
Bacillus subtilis	Eilsum (Deutschland)
Rhodococcus fascians	Idensen (Deutschland)
Pilze	
Aspergillus niger	Nonnberg in Salzburg (Österreich)
Aspergillus versicolor	Nonnberg in Salzburg, Österreich)
Cladosporium herbarum	Idensen (Deutschland)
Cladosporium sphaerospermum	Nonnberg in Salzburg (Österreich)
Engyodontium album	Salvodor da Bahia (Brasilien)
Penicillium aurantiogriseum	Nonnberg in Salzburg (Österreich)
Penicillium chrysogenum	Nonnberg in Salzburg (Österreich)
Trichoderma longibrachiatum	Nonnberg in Salzburg (Österreich)
Hefen	
Rhodotorula mucilaginosa	Nonnberg in Salzburg (Österreich)
Debaryomyces hansenii	Idensen (Deutschland)

2.1.2. Herkunft der schwarzen Pilze

Die schwarzen Pilze (Tab. 4) wurden im Rahmen verschiedener Forschungsprojekte der Arbeitsgruppe Geomikrobiologie an diversen Probenorten aus Stein und Marmor nachgewiesen und isoliert, und freundlicherweise von Braams, Diakumaku und Wollenzien überlassen. Ein Teil der Isolate wurde durch das Centraalbureau voor Schimmelcultures in Baarn in den Niederlanden identifiziert. Weitere Isolate konnten durch die Zusammenarbeit mit dem Centraalbureau voor Schimmelcultures identifiziert werden (Wollenzien et al., 1997).

Tab. 4: Schwarze Pilze mit Probenorten.

Schwarze Pilze	Probenorte
Aureobasidium pullulans	diverse Probenorte (Deutschland; Braams, 1992),
Coniosporium sp.	Tossa de Mar, Costa Brava (Spanien, Wollenzien et al., 1995)
Exophiala jeanselmei	diverse Probenorte (Deutschland; Braams, 1992)
Exophiala moniliae	diverse Probenorte (Deutschland; Braams, 1992)
Hormonema dematioides	Propylea, Akropolis (Griechenland, Diakumaku, 1996)
Phaeotheca sp.	Innsbruck (Österreich, Wollenzien et al., 1995)
Sarcinomyces petricola	Engelsstatur, Messina (Italien, Wollenzien et al., 1997)
Trimmatostroma abietis	Tossa de Mar, Costa Brava (Spanien, Wollenzien et al., 1995)
A 5	Tossa de Mar, Costa Brava (Spanien, Wollenzien et al., 1995)
B 3	Tossa de Mar, Costa Brava (Spanien, Wollenzien et al., 1995)
C 4	Dionysos Theater, Akropolis (Griechenland, Wollenzien et al., 1995)
D 2a	Dionysos Theater, Akropolis (Griechenland, Wollenzien et al., 1995)
D 3	Dionysos Theater, Akropolis (Griechenland, Wollenzien et al., 1995)
D 4	Dionysos Theater, Akropolis (Griechenland, Wollenzien et al., 1995)
D 6	Dionysos Theater, Akropolis (Griechenland, Wollenzien et al., 1995)
D 17	Dionysos Theater, Akropolis (Griechenland, Wollenzien et al., 1995)

2.2. Die eingesetzten synthetischen Polymere

Im folgenden wird eine Beschreibung der bekannten Eigenschaften und möglichen chemischen Zusammensetzungen der hier untersuchten und in der Denkmalpflege eingesetzten Produkte dargestellt. Es wurde dabei versucht, aus den Angaben der Technischen Merkblätter die verwertbaren Daten "herauszufiltern", um einen für die Fragestellung spezifischen Überblick zu verschaffen.

Klucel E ist ein geschütztes Warenzeichen der Aqualon-Gruppe der Hercules Incorporated (Deutschland) für Hydroxypropylcellulose. Dieses ist ein auf Cellulosebasis hergestelltes Produkt, das im Gegensatz zu den synthetisch produzierten Polymeren durch die Umwandlung von Naturstoffen entsteht. Klucel ist ein Celluloseether mit einer vielseitigen Kombination von Eigenschaften. Er verbindet Löslichkeit in Wasser mit polaren organischen Lösungsmitteln, Thermoplastizität und Grenzflächenaktivität mit den Verdickungs- und Stabilisierungseigenschaften anderer wasserlöslicher Cellulosederivate. Klucel wird in den Qualitäten "Standard", "Premium" und "Food" hergestellt. Die Standardqualität ist für industrielle Anwendungen geeignet, die Premium-Qualität ist für die Verwendung in kosmetischen Erzeugnissen vorgesehen und die Food-Qualität für den Lebensmittelsektor. Diese Unterteilung von Klucel in verschiedene Typen wurde erst in den letzten Jahren praktiziert. In dem Merkblatt mit Produktdaten vom August 1995 wurde Klucel lediglich in Standard und Premium angeboten. Die Hauptanwendungsbereiche sind: Pharmazeutische und medizinische Produkte, flexographische Druckfarben, wasserlösliche Kunststoffe und Beschichtungen, Abbeizpasten und Gipsbinden.
Klucel wird als ein sehr haltbares Trockenprodukt beschrieben. Das Produkt ist hygroskopisch. Vom Hersteller wird empfohlen, das Produkt in der Originalverpackung in sauberer und trockener Umgebung zu lagern. Klucel ergibt auch ohne den Zusatz von Filmbildnern einen flexiblen Film. Celluloseether gelten allgemein als weitgehend resistent gegen Sonnenlicht, dennoch werden Zusätze von UV-Stabilisatoren und Bioziden gegen mikrobiologischen Angriff empfohlen (Aqualon, 1995). Die meisten Klucelprodukte sind im Gegensatz zur reinen Cellulose gut in Wasser löslich, wobei die Lösungstemperatur eine entscheidende Rolle spielt. Über ca. 40 ^{O}C nimmt die Viskosität deutlich ab, und das Polymer beginnt auszufallen (Feller und Wilt, 1990). In Lösung ist Klucel anfällig gegen Säurehydrolyse. Sie bewirkt die Lösung der Wasserstoff-brückenbindungen und eine damit einhergehende Verringerung der Viskosität. Dennoch gelten Celluloseether im Vergleich zu Cellulose als resistenter gegen Säureangriffe (Aqualon, 1995). Die guten Filmbildungseigenschaften und die gute Löslichkeit in vielen Lösungsmitteln ermöglichen es, Klucelprodukte als Zusätze zur Filmbildung in anderen Polymeren zu verwenden. Die Zugabe von Klucel kann zur Verbesserung der Flexibilität, der Widerstandsfähigkeit und der Wasserresistenz sowie zur Reduzierung der Brüchigkeit führen (Aqualon, 1995).

Mowilith DM 5 ist eine weichmacherfreie Copolymerisat-Dispersion aus Vinylacetat und einem Acrylsäureester (Hoechst, 1981). Es hat einen Festgehalt von ca. 53 % (in Wasser), ist fein dispersiv und ergibt einen flexiblen Film. Um auch bei tiefen

Temperaturen eine einwandfreie Filmbildung sicherzustellen, kann die Glastemperatur von 3 ^{O}C durch Zugabe von Lösungsmitteln, wie z. B. Texanol, herabgesetzt werden. Dieser Mowilith-Typ weist eine gute Pigmentverträglichkeit und ein gutes Pigmentbindevermögen auf (Hoechst, 1981). Der mittlere Teilchendurchmesser liegt bei 0,2 µm. Der pH-Wert wird mit 4-5 angegeben. Die durch Kennwerte angegebene Frostbeständigkeit (- 5 ^{O}C) wird durch einen Labortest bestimmt und ist laut Hersteller für die Praxis nur bedingt aussagefähig. Mowilith DM 5 sollte bis zur Verarbeitung nicht länger als 6 Monate bei möglichst gleichmäßiger, mittlerer Temperatur von 5-25 ^{O}C gelagert werden. Die Hauptanwendungsbereiche sind Außen- und Innenfarben, Volltonfarben, Grundierungen, Klebstoffe und Faserleder.

Mowilith 20 ist ein Homopolymerisat des Polyvinylacetats (Hoechst, 1992b). Dieser Mowilith-Typ ist erhältlich als Mowilith 20, 30, 40, 50, 60 und 70, wobei die Zahlen den steigenden Polymerisationsgrad und damit verbunden auch den steigenden Viskositätsgrad und die Reißfestigkeit des Films angeben. Mowilith 20 weist sowohl eine Verträglichkeit mit Weichmachern als auch mit Pigmenten auf (Hoechst, 1992b). Die Mowilith-Festprodukte sind, wie alle anderen Polyvinylacetate, thermoplastisch. Sie sollten deshalb kühl (nicht oberhalb von ca. 15 ^{O}C) und trocken gelagert werden. Insbesondere in der warmen Jahreszeit gilt dies ausdrücklich auch für den Transport. Die Lagerfähigkeit beträgt in der Originalverpackung unter diesen Bedingungen mindestens 12 Monate. Die ermittelten Kennzahlen könnten sich in Abhängigkeit von Lagerzeit und Lagerbedingungen ändern und von den genannten Grenzen abweichen. Die Hauptanwendungsbereiche sind: Herstellung von Klebstoffen für Heimwerker, zur Verklebung von Papier, Textilien, Leder und Holz.

Mowiol 4-98 ist ein geschütztes Warenzeichen der Firma Hoechst (Deutschland) für Polyvinylalkohol. Polyvinylalkohole sind wasserlösliche Polymere. Die Eigenschaften der verschiedenen Mowiol-Typen werden im wesentlichen durch das Molekulargewicht und den verbliebenen Anteil an Acetylgruppen bestimmt (Hoechst, 1990 und 1992a). Die in der Typenbezeichnung an zweiter Stelle genannte Zahl gibt den Hydrolysegrad des dem Typ zugrunde liegenden Polyvinylacetats an. Daraus ergibt sich eine Unterteilung in "teilhydrolysierte" und "vollhydrolysierte" Polyvinylalkohole. Die in dieser Arbeit untersuchten Mowiol-Typen gehören zu den vollhydrolysierten Mowiol-Typen (Mowiol 4-98) und zu den teilhydrolysierten Mowiol-Typen (Mowiol 4-88). Die ausgeprägte Kohäsion und gute Adhäsion von Polyvinylalkohol an Pigmenten bewirken, daß alle Mowiol-Typen durch hohe Klebkraft und gutes Pigmentbindevermögen charakterisiert sind. Diese Eigenschaften verstärken sich mit steigendem Molekulargewicht. Die

Angabe der Viskosität der 4 %igen wäßrigen Lösung bei 20 ^{O}C wird bei Mowiol durch die erste Zahl der Typenbezeichnung als relatives Maß für den Polymerisationsgrad des Mowiol-Typs ausgedrückt. Die Wasserfestigkeit der getrockneten Filme aus Mowiol steigt mit zunehmendem Molekulargewicht und Hydrolysegrad. Eine UV-Bestrahlung des getrockneten Films begünstigt ebenfalls die Wasserfestigkeit. Ein Befall durch Mikroorganismen kann laut Hersteller durch Beimischen eines Konservierungsmittels verhütet werden. Die Dosierung hängt von der Konzentration der Lösung, der Lagertemperatur sowie der Infektionsart und -stärke ab. Im allgemeinen genügen laut Hersteller Mengen von ca. 0,01 - 0,02 Gew.-%. In einem weiteren Merkblatt der Firma Hoechst werden speziell Angaben über Mowiol gemacht, die eine Nutzung als Bindemittel beschreiben, welches zur Erhaltung von Kunst- und Kulturgütern angewendet werden kann. Zur Restaurierung und Konservierung werden überwiegend teilhydrolysierte Typen empfohlen.

In Form einer wäßrigen Lösung wird Mowiol vorwiegend Polyvinylalkohol-stabilisierten Kunststoff-Dispersionen zugesetzt, wodurch eine Verlängerung der "Offenen Zeit" (z. B. bei handwerklicher Verarbeitung) und eine Erhöhung der Abbindegeschwindigkeit erreicht wird. Laut Hersteller wird bei einer Reihe von Kunststoff-Dispersionen wie Mowilith durch den Zusatz von Mowiol-Lösung die Abbindegeschwindigkeit teilweise erheblich gesteigert. Bewährt haben sich dabei nach Herstellerangaben Zusätze bis zu 10 % einer ca. 15 %igen Lösung von Mowiol zu der Kunststoff-Dispersion. Dabei werden wegen der besseren Lösebedingungen im allgemeinen die Mowiol-Typen aus der teilhydrolysierten Reihe vorgezogen. Desweiteren werden Mowiol-Typen, vorzugsweise des teilhydrolysierten Bereichs, als Schutzkolloid bei der Emulsionspolymerisation von Kunststoff-Dispersionen eingesetzt. Aufgrund ihrer Verankerungsfähigkeit auf der Oberfläche der sich bildenden Polymerpartikel begünstigen sie die Stabilisierung der Kunststoff-Dispersion bei und nach der Polymerisation und beeinflussen neben der Teilchengrößenverteilung auch in weiten Bereichen die anwendungstechnischen Eigenschaften wie Viskosität, Rührstabilität, Frost/Tauwechselbeständigkeit und Pigmentverträglichkeit. Außerdem wird Mowiol, ähnlich wie die Naturprodukte Stärke und Casein, als Rohstoffe zur Herstellung von wäßrigen Klebstofflösungen verwendet. Wieder anfeuchtbare Klebstoffe werden vorwiegend in der papierverarbeitenden Industrie eingesetzt. Polyvinylalkohol wird auch in der Papierindustrie (Miller, 1992) und Textilindustrie (Tubbs, 1992) ein-gesetzt. Aus dem Mowiol-Sortiment eignen sich hierfür besonders die teilhydrolysierten, niedrig- bis mittelviskosen Mowiol-Typen (z. B. Mowiol 4-88).

Primal AC 33 ist ein eingetragenes Warenzeichen der Rohm and Haas Company (Phiadelphia, USA) für eine wäßrige Acrylatdispersion. Diese Dispersion setzt sich folgendermaßen zusammen (Kremer, 1989): Acrylpolymer (45-48 %), Restmonomere (< 0,1 %), Ammoniak (0,2 % max.), Formaldehyd (0,05 % max.) und Wasser (52-55 %). Diese Angaben zur chemischen Charakterisierung sind aus einem Sicherheitsdatenblatt der Firma Kremer (1989) entnommen, die sich damit auf Angaben von Rohm and Haas (USA) stützen. Die Firma Kremer (Deutschland) hat 1994 ein neues Datenblatt über Primal AC 33 herausgebracht, worin keine Angaben zur chemischen Charakterisierung gemacht werden. Das Produkt zeichnet sich durch die folgenden Eigenschaften besonders aus (Kremer, 1994): Ausgezeichnete Frost-/Tau-Stabilität, sehr gute Pigmentverträglichkeit, exzellente Beständigkeit gegenüber löslichen Salzen, schnelle Trocknung, pH-Stabilität, gute Farbbeständigkeit, exzellente UV- und Hitzebeständigkeit, ausgezeichnete Dehnungsflexibilität und Witterungsbeständigkeit, gute Fett- und Chemikalienbeständigkeit und gute Haftungseigenschaften. Die Glastemperatur wird mit 9 ^{O}C angegeben. Primal AC 33 ist eine Dispersion zur Formulierung von Bautenfarben für den Innen- und Außenbereich.

Primal AC 35 ist ein eingetragenes Warenzeichen der Rohm and Haas Company (Philadelphia, USA) für eine wäßrige Acrylatdispersion. Diese ist laut Vertreiber (Kremer, 1993) für hochwetterfeste Bautenschutzbeschichtungen entwickelt worden. Die Polymerzusammensetzung hat eine ausgezeichnete Beständigkeit gegen UV-Licht und Vergilbung, sowie eine hervorragende Farbtonbeständigkeit bieten. Diese Dispersion besitzt zudem exzellente Alkalibeständigkeit auf mineralischen Untergründen (Mauerwerk, Beton). Primal AC 35 wird als eine Acrylatdispersion beschrieben, die für hochbeständige Innen- und Außenfarben sowohl auf Holzuntergründen als auch auf Mauerwerk bestens geeignet ist. Durch seine niedrige Glastemperatur (5-9 ^{O}C) und Geruchsneutralität ist Primal AC 35 laut Vertreiber ein gutes Bindemittel zur Herstellung von lösemittelfreien, umweltfreundlichen und geruchsarmen Farben. In dem Sicherheitsdatenblatt der Firma Kremer von 1993 werden auch Angaben zur chemischen Charakterisierung wie folgt gemacht: Acrylpolymer (47 %), Restmonomer (0,3 % max.), Ammoniak (0,1 % max.) und Wasser (53 %).

Paraloid B-72 ist ein geschütztes Warenzeichen der Rohm and Haas Company (Philadelphia, USA) für Methylmethacrylat-Ethylacrylat. Es bildet wasserklare, transparente Überzüge. Neben der ausgezeichneten Beständigkeit gegen Verfärbungen bei relativ hohen Temperaturen ist seine Beständigkeit gegen Wasser, Säuren, Öle, Fette und Chemikalien bemerkenswert. Die Überzüge werden als sehr elastisch

bezeichnet und haften sehr gut auf den Oberflächen. Bei Pigmentierung ist das Produkt vollkommen innert gegen alle Arten von Pigmenten (Rohm und Haas, 1992). Die Anwendungsbereiche sind: Klarlacke zum Schutz von Messing, Chrom, Aluminium, Magnesium, Zink, Stahl und anderen Metallen; Weißlacke mit Beständigkeit gegen chemische Dämpfe, Säuren und Laugen; Leuchtfarben; klare und pigmentierte Kunststofflacke; flexografische Druckfarben; Plexiglaslackierungen; sonstige Lacke für Metalle, Holz, Gewebe, Leder und Kunststoffe, Haftkleber; Herstellung von künstlichem, sogenannten "Weihnachtsschnee" aus Sprühdosen.

2.2.1. Lösungs- und Verdünnungsmittel der synthetischen Polymere

Tab. 5: Verwendete Lösungs- und Verdünnungsmittel der synthetischen Polymere.

Produkte	Aggregatzustand	Lösungs- und Verdünnungsmittel
Klucel E	Fest	aqua bidest.
Mowiol 4-98	Fest	aqua bidest.
Mowiol 4-88	Fest	aqua bidest.
Mowilith 20	Fest	Ethylacetat
Mowilith DM 5	Flüssig	aqua bidest.
Paraloid B-72	Fest	Ethylacetat
Primal AC 33	Flüssig	aqua bidest.
Primal AC 35	Flüssig	aqua bidest.

In der Tabelle 5 sind die jeweiligen Lösungs- und Verdünnungsmittel für die verwendeten synthetischen Polymere angegeben. Die festen Ausgangsprodukte wurden in den angegebenen Lösungsmitteln gelöst. Die Dispersionen (flüssig) wurden mit aqua bidest. verdünnt. Dabei wurde berücksichtigt, daß sie einen Festgehalt von ca. 50 % besitzen.

2.3. Medien

Wenn nicht ausdrücklich erwähnt, wurden bei allen Untersuchungen die folgenden Angaben durchgeführt. Autoklaviert wurde bei 120 ^{O}C und 1,2 bar für 20 Minuten. Der pH-Wert der Medien wurde nach dem Autoklavieren mit steriler 1 N NaOH oder 1 N HCl eingestellt. Bei der Herstellung von Flüssigmedien erfolgte keine Zugabe von Agar Agar. Bei Festmedien wurden jeweils 15 ml Medium in Petrischalen gegossen. Alle Medien wurden vor Versuchsansatz mindestens fünf Tage bei 18 ^{O}C gelagert, um mögliche Kontaminationen auszuschließen.

2.3.1. Isolierungs- und Anreicherungsmedien

Die folgenden Medien wurden zur Anreicherung und Kultivierung der Mikroorganismen verwendet.

BR II (Bunt und Rovira, 1955), modifiziert

für die Isolierung und Anreicherung chemoorganotropher Bakterien:

K_2HPO_4 x 3 H_2O	0,4	g	[1] synthetischer Gesteinsextrakt:		
$(NH_4)_2SO_4$	0,5	g	NaCl	41,5	mg
$MgSO_4$ x 7 H_2O	0,05	g	$AlCl_3$ x 6 H_2O	12,0	mg
$MgCl_2$ x 6 H_2O	0,1	g	KNO_3	5,5	mg
$FeCl_3$ x 6 H_2O	0,01	g	K_2SO_4	80,0	mg
$CaCl_2$ x 2 H_2O	0,1	g	$CaSO_4$ x 2 H_2O	67,0	mg
Pepton aus Fleisch	1	g	$MgSO_4$x 7 H_2O	54,4	mg
Hefeextrakt	1	g	Trace-Metal-Mix [2]	1	ml
Glucose	5	g	auf 1000 ml aqua bidest. auffüllen		
Na_2CO_3	0,5	g	pH-Wert 7,0		
Gesteinsextrakt [1]	250	ml			
Agar Agar	15	g	[2] Trace-Metal-Mix:		
auf 1000 ml aqua bidest. auffüllen			H_3BO_3	2,86	g
pH-Wert 8,6 ± 0,2			$MnCl_2$ x 4 H_2O	1,81	g
			$ZnSO_4$ x 7 H_2O	0,22	g
			Na_2MoO_4 x 2 H_2O	0,39	g
			$CuSO_4$ x 5 H_2O	0,079	g
			$Co(NO_3)_2$ x 6 H_2O	0,049	g
			auf 1000 ml aqua bidest. auffüllen		

CzD (Czapek-Dox)

für die Isolierung und Anreicherung von Pilzen:

$NaNO_3$	3	g
$MgSO_4$ x 7 H_2O	1,02	g
KCl	0,5	g
$FeSO_4$ x 7 H_2O	0,018	g
K_2HPO_4 x 3 H_2O	1,31	g
Glucose	30	g
Agar Agar	15	g
auf 1000 ml aqua bidest. auffüllen		
pH-Wert 6,0 ± 0,2		

Dichlorane-rose-bengal-chloramphenicol [DRBC] (King et al., 1979)
für die Isolierung und Anreicherung von schwarzen Pilzen

Glucose	10	g
Pepton	5	g
$MgSO_4$ x 7 H_2O	0,5	g
KH_2PO_4	1	g
Dichlorane	0,002	g
Rose Bengal	0,025	g
Chloramphenicol	0,1	g
Agar Agar	15	g
auf 1000 ml aqua bidest. auffüllen		
pH-Wert 5,6 ± 0,2		

Malzextrakt-Medium

für die Isolierung und Anreicherung von schwarzen Pilzen

Malzextrakt	10	g
Agar Agar	15	g
auf 1000 ml aqua bidest. auffüllen		
pH-Wert 7		

2.3.2. Mineralsalzmedien

Mineralsalzmedium nach ISO 846 (1997) für Bakterien und Pilze *

Chemikalien	Bakterien		Pilze	
KH_2PO_4	0,7	g	0,7	g
K_2HPO_4	0,7	g	0,3	g
$MgSO_4 \times 7\ H_2O$	0,7	g	0,5	g
NH_4NO_3	1,0	g		
NaCl	0,005	g		
$FeSO_4 \times 7\ H_2O$	0,002	g	0,01	g
$ZnSO_4 \times 7\ H_2O$	0,002	g		
$MnSO_4 \times 7\ H_2O$	0,001	g		
$NaNO_3$			2,0	g
KCl			0,5	g
Agar Agar	15	g	15	g
auf 1000 ml aqua bidest. auffüllen				
pH-Wert 7				

* Bei Angabe von ISO 846 (1997) im Text ist die Zusammensetzung für Bakterien gemeint

Das Mineralsalzmedium ISO 846 (1997) war vorher DIN 53739 (1994).

Mineralsalzmedien nach ASTM G 21-90 (1990) und ASTM G 22-76 (1990)

Die Zusammensetzung der Mineralsalzmedien nach ASTM für Bakterien (ASTM G 22-76, 1990) und Pilze (ASTM G 21-90, 1990) entspricht der ISO 846 (1997) für Bakterien. Der pH-Wert wurde auf 6,5 eingestellt.

2.3.3. Polymermedien

Für die Herstellung der Medien mit Klucel E, Mowilith DM 5, Mowiol 4-88, Mowiol 4-98, Primal AC 33 und Primal AC 35 wurden die entsprechenden Mengen aqua bidest. oder ein Mineralsalzmedium (Absch. 2.3.2.) mit Agar Agar als sogenanntes Grundmedium angesetzt. Die Polymere (Tab. 5) wurden nach dem Autoklavieren dazugegeben. Pro Petrischale wurde jeweils 15 ml Medium verwendet. Die Herstellung der Medien mit Mowilith 20 und Paraloid B-72 konnte nicht wie oben beschrieben durchgeführt werden, da diese Produkte nicht wasserlöslich sind, wodurch die Ergebnisse nur eingeschränkt vergleichbar sind. Das Grundmedium wurde wie beschrieben (s.o.) hergestellt, autoklaviert und ohne die Zugabe vom Polymer zu jeweils 12 ml in Petrischalen gegeben. Mowilith 20 und Paraloid B-72 wurden in Ethylacetat oder Aceton gelöst, so daß 3 ml dieser Lösung die gewünschte Gesamtkonzentration pro 15 ml in der

Petrischale ergab. Nach Aushärten des Grundmediums wurden diese mit jeweils 3 ml der entsprechenden Polymerlösungen überschichtet.

2.4. Animpfen, Inkubation und Auswertung der Versuchsansätze

Animpfen und Inkubation

Die Pilze, Hefen und Bakterien wurden auf BR II - bzw. CzD-Medien, die schwarzen Pilze auf DRBC- sowie Malzextrakt-Medien kultiviert und durch regelmäßige Isolationsausstriche und Mikroskopie auf Reinheit kontrolliert. Die Kulturdauer vor Versuchsansatz betrug bei Pilzen zwei Wochen, bei Hefen und Bakterien eine Woche und bei schwarzen Pilzen vier Wochen. Zu Versuchsbeginn wurden die Organismen jeweils in steriler 0,9 %iger NaCl-Lösung suspendiert. Zur Bestimmung des Ausgangsproteingehaltes der Probe wurde eine modifizierte Proteinbestimmung nach Bradford (1976) gewählt und wie in Heyn (1993) beschrieben durchgeführt. Der Proteingehalt der eingesetzten Organismensuspension betrug bei allen Untersuchungen 60 µg x ml^{-1}. Die Medien wurden mit einer Organismensuspension (jeweils 3 x 10 µl) beimpft. Alle Versuche wurden, wenn nicht ausdrücklich anders beschrieben, unter sterilen Bedingungen in drei Parallelen durchgeführt.

Auswertung des mikrobiellen Wachstums auf Festmedien

Als Wachstumsradius der Mikroorganismen wird der Bereich verstanden, in dem die Mikroorganismen nach dem Animpfen innerhalb der definierten Inkubationszeit gewachsen sind. Dabei wird jeweils der äußerste Radius der drei angeimpften Bereiche ausgemessen und ein Durchschnittswert errechnet. Die Wachstumsradien werden für durchgeführte Untersuchungen auf Festmedien angegeben. Durch häufiges Auswerten über den gesamten Versuchszeitraum (Platten werden dabei bewegt) wuchsen sporulierende Pilze auch außerhalb der Wachstumsradien. Auf Grund der Tatsache, daß verschiedene Organismen sich in ihrer Wachstumsart unterscheiden (Bakterien z. B. wachsen eher zentrisch, viele Pilze hingegen eher strahlig) wurde zusätzlich die Organismendichte (* = Organismendichte, die Anzahl der * kennzeichnet die Intensität) rein optisch bewertet.

2.5. Respirationsmessungen mit Hilfe der Warburg-Technik

Mittels der Warburg-Technik ist es möglich, den durch Atmung der Mikroorganismen bedingten Sauerstoffverbrauch zu messen (Kayser, 1985). Die Inkubation wird in volumengeeichten Reaktionsgefäßen durchgeführt, die mit ebenfalls geeichten

Manometern gasdicht verbunden sind, um die durch Atmung bedingte Abnahme des Sauerstoffdrucks zu registrieren. Durch Atmung wird Sauerstoff verbraucht und gleichzeitig Kohlendioxid gebildet. Um dennoch Druckänderungen als Maß für die Atmungsaktivität festzustellen, befindet sich in den Reaktionsräumen jeweils eine Wanne mit 20 %iger KOH, die das gebildete Kohlendioxid schnell und vollständig absorbiert. Die Untersuchungen wurden mit einer elektronischen Warburg-Anlage (Plischke & Buhr, Bonn) durchgeführt.

2.5.1. Versuchsdurchführung

Die Reaktionsgefäße wurden zum Reinigen mit Mucasol gefüllt und in ein Ultraschallbad gestellt, anschließend mehrfach mit aqua bidest. gespült und für 12 Stunden in einem Wärmeschrank bei 120 ^{O}C sterilisiert. Die Polymerlösungen wurden entsprechend den Untersuchungen angesetzt und die Mikroorganismen, wie in Abschnitt 2.4. beschrieben, suspendiert und gegebenenfalls mit einem Ultra-Turrax (Typ TP 18/10, 2000 U/min) homogenisiert. Um gleiche Ausgangsbedingungen zu schaffen, wurde eine Proteinbestimmung durchgeführt. In die Wannen wurden 0,2 ml 20 %ige KOH und in jedes Reaktionsgefäß 3,5 ml Polymermedium pipettiert, und mit 50 µl Organismensuspension beimpft. Die Reaktionsgefäße, die als Thermobarometer fungierten, enthielten 3,5 ml Polymermedium und 0,3 ml NaCl-Lösung ohne Mikroorganismen. In der Wanne befand sich ebenfalls 0,2 ml 20 %ige KOH. Die Versuchstemperatur im Wasserbecken betrug 25 ^{O}C. Die Respirationsmessungen erfolgten elektronisch. Aus technischen Gründen wurden für diese Versuche nur wasserlösliche Polymere verwendet.

2.5.2. Berechnung des Sauerstoffverbrauches

Die elektronischen Signale der Manometer wurden von einer sogenannten „Modulbox“ für die Weiterverarbeitung mit einem Personal-Computer aufgearbeitet. Durch eine entsprechende Software (Plischke und Buhr, Bonn) erfolgte die Berechnung. Dabei sind die Druckänderungen, die in den Manometern während des Ablaufes einer Reaktion auftreten, ein Maß für die während der Reaktion erfolgten Gasumsätze. Die durch die Manometer gemessenen Druckänderungen in mm wird in Gasumsätze in mm^3 umgerechnet (Kayser, 1985) und als µl Sauerstoffverbrauch angegeben. Die Meßkapazität der Manometer liegt bei ca. 4000 bar und 499 Meßpunkten. Darüber hinaus sind Messungen nicht möglich. Wenn die maximale Druckkapazität erreicht ist, schaltet sich das System automatisch ab, während andere Messungen normal weiterlaufen.

2.6. Einfluß zusätzlicher Mineralsalze und unterschiedlicher Konzentrationen der synthetischen Polymeren auf das Wachstum der Mikroorganismen

2.6.1. Vergleich des mikrobiellen Wachstums auf synthetischen Polymeren in verschiedenen Mineralsalzmedien

Bei diesen Untersuchungen wurde das Wachstum der Mikroorganismen auf synthetischen Polymermedien in Kombination mit verschiedenen Mineralsalzmedien verglichen. Dazu wurden Polymermedien hergestellt (Absch. 2.3.3.), die entweder die Mineralsalzzusammensetzung nach ISO 846 (1997) für Bakterien (entspricht ASTM G 21-90,1990 und G 22-76, 1990) oder Pilze enthielten (Absch. 2.3.2.). Um eine Aussage darüber treffen zu können, ob und in welcher Intensität sich welche Mineralsalzzusammensetzung auf das Wachstum der verschiedenen Mikroorganismen in Verbindung mit den einzelnen Polymeren auswirkt, wurden alle in der Tabelle 3 aufgeführten Bakterien, Pilze und Hefen auf jedem Medium getestet.

2.6.2. Respirationsmessungen

Mit Hilfe der Warburg-Apparatur sollen Unterschiede in der Intensität des Sauerstoffverbrauches von Mikroorganismen in synthetischen Polymeren mit und ohne zusätzliche Mineralsalze herausgestellt werden. Die Polymerlösungen wurden, wie in Abschnitt 2.3.3. beschrieben, mit 2, 5 und 10 %iger Polymerkonzentration jeweils mit und ohne die zusätzlichen Mineralsalze hergestellt. Der Versuch zur Bestimmung der Atmungsaktivität wurde mit den in der Tabelle 3 aufgeführten Organismen durchgeführt. Die Auswertung erfolgte durch Berechnung des O_2-Verbrauchs in µl, wobei ausgewählte Ergebnisse grafisch dargestellt werden.

2.6.3. Untersuchungen mit Festmedien

Die Herstellung der Medien erfolgte wie in Abschnitt 2.3.3. beschrieben. Hierbei wurden nur die Mineralsalzmedien nach ISO 846 (1997) für Bakterien für alle Mikroorganismen verwendet. Es wurden vier verschiedene Medien pro Polymer hergestellt:

(1) 2 % Polymer
(2) 2 % Polymer mit zusätzlichen Mineralsalzen (Mineralsalze nach ISO 846)
(3) 5 % Polymer
(4) 5 % Polymer mit zusätzlichen Mineralsalzen (Mineralsalze nach ISO 846)

Dieser Versuch wurde mit den in den Tabellen 3 und 4 aufgeführten Organismen durchgeführt. Von den Organismensuspensionen wurden jeweils 3 x 10 µl pro Polymer-

medium beimpft. Die Inkubationszeit der Bakterien, Hefen und Pilze betrug drei Wochen und die der schwarzen Pilze sechs Wochen bei 18 ^{O}C. Die Auswertung erfolgte durch Ausmessen der Wachstumsradien. Die Ergebnisse wurden fotografisch dokumentiert.

2.6.4. Wuchsformen der schwarzen Pilze auf Polymerfestmedien

Die Wuchsform der schwarzen Pilze wurde auf Polymerfestmedien (Absch. 2.6.3.) mit Hilfe eines Stereomikroskops (Zeiss DRC) ermittelt. Zum Vergleich wurden Festmedien mit entsprechenden Glucosekonzentrationen als einzige C-Quelle mit einbezogen. Repräsentative Ergebnisse wurden fotografisch dokumentiert (Winder-Mikroskop Kamera M 35, Kodak Ektachrome 64 T 5-EPY 135-36).

2.7. Chemische Analysen der Produkte

Mit den in dieser Arbeit verwendeten synthetischen Polymeren wurden in Zusammenarbeit mit der Firma Vinamul Limited (England) chemische Analysen durchgeführt. Um eigene Produkte einer Materialprüfung zu unterwerfen, hat Vinamul Limited (England) Methoden entwickelt, die standardisiert durchgeführt werden. Die in dieser Arbeit eingesetzten Produkte wurden unter den firmeneigenen Standardmethoden untersucht. Auf Grund der Tatsache, daß Vinamul Dispersionen herstellt, sind die Methoden auch auf die Untersuchung von Dispersionen ausgerichtet. Dadurch bedingt konnten einige Untersuchungen nur mit den in dieser Arbeit verwendeten Polymerdispersionen (Mowilith DM 5, Primal AC 33 und Primal AC 35) durchgeführt werden. Die Durchführung der Analysen fallen unter das Firmengeheimnis der Firma Vinamul (England), und können deshalb nicht näher erläutert werden.

Um die Hauptbestandteile der Produkte zu bestimmen, wurden Untersuchungen mit der Infrarotspektroskopie (IR) durchgeführt. Die Erfassung erfolgte rein qualitativ. Weitere Bestandteile (sogenannte Restmonomere), die nicht vom Hersteller angegeben werden, wurden durch Untersuchungen mittels Gaschromatographie (GC) nachgewiesen. Die Angaben erfolgen in ppm.

Die Ermittlung des Molekulargewichtes erfolgte mittels Gel Permeations Chromatographie. Als Lösungsmittel für die synthetischen Polymere wurde Tetrahydrofuran verwendet. Die Angaben erfolgen in Molekulargewicht.

Cellulose, Polyvinylalkohol und Sulfat können in synthetischen Polymeren mittels eines speziellen, von der Firma Vinamul entwickelten Testverfahrens nachgewiesen werden. Der Nachweis wurde rein quantitativ durchgeführt.

Der Nachweis von Formaldehyd in den synthetischen Polymeren erfolgte mittels HPLC (High performance liquid chromatography), die Angaben erfolgen in ppm. Isothiazolin ist

in Bestandteil vieler Biozide. Die aktiven Isothiazolinkomponenten in den Dispersionen, 5-chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-one (Chlor-isothiazolin) und 2-methyl-4-isothiazolin-3-one (Methyl-isothiazolin), wurden mittels HPLC bestimmt. Die Angaben erfolgen in ppm, die Nachweisgrenze dieser Methode lag bei 0,01 ppm.
Die Bestimmung der Partikelgröße der Polymerdispersionen in µm erfolgte mittels Laserdiffraktionstechnik. Außerdem wurde der Wassergehalt in getrockneten Polymerfilmen ermittelt und in % angegeben.

2.8. Mikrobieller Angriff auf Klucel E und Cellulose

2.8.1. Vergleich des mikrobiellen Wachstums auf Klucel E und Cellulose

Anhand dieser Untersuchungen sollte getestet werden, ob die Organismen (Tab. 3) auf Cellulose oder dem Cellulosederivat Klucel E intensiveres Wachstum zeigen. Dazu wurden Grundmedien nach ISO 846 (1997) hergestellt (Absch. 2.3.3.) und als C-Quelle entweder Cellulose oder Klucel E in 2 %iger Konzentration eingesetzt. Nach dem Animpfen (Absch. 2.4.) wurden sie für drei Wochen bei 18 ^{O}C inkubiert. Die Auswertung erfolgte durch Ausmessen der Wachstumsradien. Die Ergebnisse wurden teilweise fotografisch belegt.

2.8.2. Nachweis der cellulolytischen Aktivität der Mikroorganismen bei Wachstum auf Klucel E

Mittels dieser Methode (Rautela und Cowling, 1966; modifiziert) wurde überprüft, ob die Mikroorganismen bei Wachstum auf Klucel E cellulolytische Enzyme ausscheiden. Hierfür wurde ein Klucel E - Medium mit Mineralsalzen wie folgt hergestellt.

Klucel E-Medium (Rautela und Cowling, 1966), modifiziert

Klucel E	2,5	g
$NH_4H_2PO_4$	2	g
KH_2PO_4	0,6	g
K_2HPO_4	0,4	g
$MgSO_4$ x 7 H_2O	0,89	g
Thiaminhydrochlorid	100	µg
Hefeextrakt	0,5	g
Adenin	4	mg
Adenosin	8	mg
Agar Agar	17	g
auf 1000 ml aqua bidest. auffüllen		

Das Medium wurde ohne die Zugabe von Klucel E und Agar Agar hergestellt und jeweils 5 ml Medium in 18 ml Reagenzgläser pipettiert. Anschließend wurde die adäquate Menge an Agar Agar und Klucel E in jedes Reagenzglas gegeben, um eine gleichmäßige Verteilung zu garantieren. Nach dem 20 minütigen Autoklavieren wurden die Reagenzgläser mit den Medien auf einem Whirlmix für 2-3 Sekunden gut durchmischt und in senkrechter Position abgekühlt. Die Untersuchungen wurden mit den in der Tabelle 3 aufgeführten Mikroorganismen durchgeführt. Die Medien wurden mit 30 µl Organismensuspension beimpft. Die Inkubationszeit betrug 8 Wochen bei 18 ^{O}C. Durch den Abbau von Klucel E durch die Organismen wurde das vorher milchige Medium klarer. Diese Veränderung wurde visuell als DC (depth of clearing) in Millimeter angegeben. Die visuelle Auswertung erfolgte alle sieben Tage.

2.8.3. Nachweis der cellulolytischen Aktivität der Mikroorganismen bei Wachstum auf Cellulose

Mittels der Cellulose-Azure-Methode ist es möglich, die cellulolytische Aktivität der Mikroorganismen durch gefärbte Cellulose als Substrat zu bestimmen (Smith, 1977). Hierfür ist das eingesetzte Substrat Cellulose an den Farbstoff Azure gebunden.

Cellulose-Azure-Medium (Coutts und Smith, 1976; Pattersson et al., 1963), modifiziert

Grundmedium

$NH_4H_2PO_4$	2	g
KH_2PO_4	0,6	g
K_2HPO_4	0,4	g
$MgSO_4$ x 7 H_2O	0,5	g
Eisencitrat	10	mg
$ZnSO_4$ x 7 H_2O	4,4	mg
$MnSO_4$ x 4 H_2O	5	mg
$CaCl_2$	55	mg
$CoCl_2$ x 6 H_2O	1	mg
Thiaminhydrochlorid	100	mg
Hefeextrakt	1	g
Agar Agar	7,5	g
auf 1000 ml aqua bidest. auffüllen		

Jeweils 2 ml dieses Grundmediums wurden in 5 ml Reagenzgläser pipettiert, 15 Min. bei 120 ^{O}C autoklaviert und anschließend in senkrechter Position abgekühlt. Für die Überschichtung dieses Mediums wurden zwei Lösungen angesetzt.
Lösung A: Grundmedium wie beschrieben für 100 ml, aber nur 66,6 ml aqua bidest.
Lösung B: 2 g Cellulose-Azure in 33,3 ml aqua bidest.
Die beiden Lösungen wurden getrennt autoklaviert und anschließend sofort zusammengeben. Mit jeweils 0,5 ml dieser Lösung wurde das feste Grundmedium in den Reagenzgläsern überschichtet, und in senkrechter Position abgekühlt. Die Cellulose-Azure-Medien wurden jeweils mit 20 µl Organismensuspension beimpft. Bei mikrobiellem Wachstum wird Cellulose als Nährstoffquelle genutzt, wodurch der daran gebundene blaue Farbstoff frei wird und tiefer ins Medium diffundieren kann. Die Inkubationszeit betrug 6 Wochen bei 18 ^{O}C. Die Auswertung erfolgte alle sieben Tage über insgesamt 42 Tage, indem die Farbschichten vermessen und in Millimeterangaben festgehalten wurden. Nach 42 Tagen erfolgte eine fotografische Dokumentation.

2.9. Mikrobieller Angriff auf Polyvinylalkohol

2.9.1. Vergleich des mikrobiellen Wachstums auf Mowiol 4-88 und Mowiol 4-98

Anhand dieser Untersuchungen sollte herausgestellt werden, ob die Organismen (Tab. 3) unterschiedliche Wachstumsintensitäten zeigen, wenn zwei unterschiedlich hydrolysierte Polyvinylalkohole als C-Quelle eingesetzt werden. Neben dem in anderen Untersuchungen verwendeten vollhydrolysierten Mowiol 4-98 wurde das teilhydrolysierte Mowiol 4-88 gewählt. Der Einfluß verschiedener Mowiol-Typen als Nährstoffquelle auf das Wachstum der Mikroorganismen erfolgte mittels zwei verschiedener Methoden.
Für die Untersuchungen mit den Festmedien wurden Grundmedien nach ISO 846 (1997) hergestellt (Absch. 2.3.3.) und als C-Quelle entweder Mowiol 4-98 oder Mowiol 4-88 in 2 %iger Konzentration eingesetzt. Nach dem Animpfen (Absch. 2.4.) erfolgte eine Inkubation bei 18 ^{O}C für drei Wochen. Die Auswertung erfolgte durch Ausmessen der Wachstumsradien. Die Ergebnisse wurden teilweise fotografisch belegt.
Für die Respirationsmessungen wurden die Polymermedien wie in Abschnitt 2.3.3. beschrieben hergestellt, wobei als C-Quelle entweder Mowiol 4-98 oder Mowiol 4-88 in 2 %iger Konzentration eingesetzt wurde. Die Versuchsdurchführung erfolgte wie in Abschnitt 2.5.1. und 2.5.2. beschrieben.

2.9.2. Bestimmung des Polyvinylalkoholgehaltes in Mowiol 4-98

Der Gehalt an Polyvinylalkohol in Mowiol 4-98 wurde nach Finley (1961) bestimmt. Der Test beruht auf der Reaktion von Polyvinylalkohol mit Borsäure und Iodlösung zu einem blau-grünen Farbkomplex. Der Gehalt an Polyvinylalkohol wurde photometrisch (Uvicon 860, Kontron Instruments) ermittelt. Die Messung mit Einmalküvetten erfolgte bei 690 nm nach ca. 15 Minuten gegen Wasser (Sträßner, 1992). Nach Zwick (1965) beansprucht die vollständige Farbreaktion 4 bis 5 Tage. Dieser Versuch wurde mit den in den Tabellen 3 aufgeführten Organismen durchgeführt. Diese wurden dazu in zwei verschiedenen Flüssigmedien (50 ml) inkubiert. Das eine Medium enthielt als einzige Nährstoffquelle Mowiol 4-98 in 0,1 %iger Konzentration, das in aqua bidest. gelöst wurde. Das andere Medium enthielt zusätzlich die Mineralsalzzusammensetzung nach ISO 846 (1997). Die Flüssigmedien wurden mit 50 µl Organismensuspension beimpft. Die Inkubation erfolgte über insgesamt 56 Tage bei 28 ^{O}C auf einem Schüttler (Edmund Buhler, VKS 75, 100 U/min), wobei der mikrobielle Abbau von Polyvinylalkohol alle sieben Tage photometrisch ermittelt wurde. Für den Nachweis wurden aus den Kolben jeweils 1 ml Probe entnommen.

Für die Auswertung wurden zwei Stammlösungen benötigt:

Borsäurelösung:	4 g	H_3BO_3 auf 100 ml aqua bidest. auffüllen
Iodlösung:	2,5 g	KI
	1,27 g	I_2 auf 100 m aqua bidest. auffüllen

Die Stammlösungen wurden getrennt angesetzt, da eine Borsäure-Iodlösung nicht stabil ist.

Pipettierschema:

Borsäurelösung	300	µl
Probe	x = 10 - 100	µl
aqua bidest.	640 - x	µl
Iodlösung	60	µl

Die Reihenfolge der zupipettierten Lösungen hat nach Sträßner (1995) keinen Einfluß auf die kalorimetrische Messung. Es wurde die Borsäurelösung, das Wasser und die Probe vorgelegt. Durch die Zugabe der Iodlösung startete die Farbreaktion.

2.10. Esterasenachweis

Der Esterasenachweis beruht auf einer Methode nach Suzuki et al. (1973a) und Trejo (1988), der für eine Anwendung mit den in dieser Arbeit verwendeten Produkten modifiziert wurde. Indoxylacetat wurde als Indikator für die Esterasebildung eingesetzt. Esterasen hydrolysieren Indoxylacetat zu Indoxyl, welches spontan unter Luft zu Indigo oxidiert. Dies ist erkennbar am Farbumschag von gelb in dunkelblau.

Versuchsdurchführung

Das Medium wurde ohne Polymer angesetzt, autoklaviert, Polymer zugeben und mit steriler 1 N HCl auf pH 5 eingestellt. Der Versuch wurde mit den Polymeren (Tab. 5) und den Organismen (Tab. 3), wie in Abschnitt 2.4. beschrieben, durchgeführt.

Medium zum Nachweis der Esterasebildung (Suzuki et al., 1973a; Trejo, 1988), modifiziert.

Polymer	4,5	g
$(NH_4)SO_4$	1	g
KH_2PO_4	0,4	g
K_2HPO_4	3,2	g
$MgSO_4$	0,2	g
NaCl	0,1	g
$FeSO_4$	0,01	g
Agar Agar0	15	g
auf 1000 ml aqua bidest. auffüllen		
pH-Wert 5		

Die Inkubationszeit betrug 4-10 Tage bei 18 ^{O}C. Der Versuch wurde täglich ausgewertet, um einen Überblick zu bekommen, nach welcher Zeitspanne die Esterasebildung nachzuweisen war. Für die Auswertung wurden 2,5 mg Indoxylacetat in 1 ml 96 % Ethanol gelöst (dunkel). Von dieser Lösung wurden 3 x 10 µl auf die Organismenkolonien aufgetragen. Dies entspricht einer Konzentration von 0,05 g/Petrischale (Kersters und De Ley, 1971). Ein Farbumschlag nach 10-120 Minuten wurde als Nachweis für gebildete Esterasen gewertet.

2.11. Mikrobielles Wachstum auf Polymerfilmen

2.11.1. Beschichtung der Deckgläschen mit Polymerfilmen und Animpfen mit Mikroorganismen

Deckgläschen (24 x 60 mm) dienten als Träger für die zu untersuchenden Polymere. Auf diese wurden die synthetischen Polymere mit sterilen Haarpinseln als gleichmäßiger blasenfreier Film aufgetragen. Nach sechsstündigem Trocknen unter der Sterilbank, wurden die beschichteten Deckgläschen in sterile Kunststoffkästen gestellt. Als Halterung für die beschichteten Deckgläschen dienten Kunststoffplatten mit Vertiefungen in denen sie senkrecht gehalten wurden. Die Einstellung eines Konstantklimas mit 75 %iger Luftfeuchtigkeit erfolgte mittels gesättigtem Natriumchlorid nach DIN 50008 (1983). Die Kunststoffkästen wurden drei Wochen bei Raumtemperatur gelagert, um ein möglichst vollständiges Aushärten der Polymerfilme vor dem Animpfen zu garantieren.
Die Herstellung der Mikroorganismensuspensionen erfolgte wie in Abschnitt 2.4. beschrieben. Von diesen Suspensionen wurden auf jeden Polymerfilm jeweils 3 x 10 µl angeimpft. Nach dem Antrocknen (sechs Stunden) erfolgte die Inkubation der Deckgläschen in jeweils fünf Parallelen unter den in Abschnitt 2.11.1. definierten Bedingungen. Um ein Austrocknen zu verhindern, wurden die Kunststoffkästen mit Parafilm verschlossen. Die Inkubationszeit der Bakterien, Hefen und Pilze betrug acht Wochen, die der schwarzen Pilze zwölf Wochen bei 18 ^{O}C.

2.11.2. Stereomikroskopische Untersuchungen und rasterelektronenmikroskopische Präparation

Zu Beginn des Versuches erfolgte unter möglichst sterilen Bedingungen die Betrachtung und fotografische Dokumentation mit dem Stereomikroskop. Nach der Inkubationszeit wurden alle Polymerfilme mit dem Stereomikroskop (Zeiss DRC) betrachtet, z.T. fotografisch dokumentiert (Winder-Mikroskop Kamera M 35, Kodak Ektachrome 64 T 5-EPY 135-36) und charakteristische Bereiche für die Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop (REM) präpariert. Die ausgewählten Polymerfilme inklusive der Deckgläschen wurden für die Betrachtung im REM mit Hilfe einer an der Spitze abgeflachten Pinzette und einer Schere auf die Größe eines REM-Tellers verkleinert. Die REM-Präparate wurden mit Haft-Aufkleber auf REM-Teller geklebt und anschließend mit Gold bedampft. Bei der Präparation erfolgte keine Entwässerung der Proben, um eine Verfälschung der Versuchsergebnisse durch ein Anlösen der Filme mit den verwendeten Lösungsmitteln zu vermeiden. Aus diesem Grund sind gelegentlich kollabierte Zellen zu erkennen. Die Auswertung erfolgte im

Rasterelektronenmikroskop (Zeiss DSM 940) mit fotografischer Dokumentation (Contax Kamera, Axaplan APX 100).

2.12. Wachstumshemmende Wirkung verschiedener Substanzen in synthetischen Polymeren auf das mikrobielle Wachstum

In diesen Untersuchungen wurde überprüft, ob es möglich ist, das mikrobielle Wachstum in und auf den synthetischen Polymeren durch die Zugabe verschiedener Substanzen zu verringern. Dazu wurde zu den Polymermedien jeweils pro Polymer ein Hemmstoff gegeben.

Versuchsdurchführung

Das Mineralsalzmedium nach ISO 846 (1997) wurde, wie in Abschnitt 2.3.3. beschrieben, jeweils als Grundmedium für die verschiedenen Polymermedien angesetzt, allerdings mit Zweidrittel des angegebenen aqua bidest.. Das weitere Drittel aqua bidest. diente als Lösungsmittel für den jeweiligen Hemmstoff, der darin in entsprechender Konzentration gelöst wurde. Die beiden Lösungen wurden getrennt autoklaviert und danach in der Lösung ohne Hemmstoff jeweils das entsprechende Polymer in 2 %iger Konzentration gelöst. Kurz vor den Erkalten wurden beide Lösungen zusammengegeben und in Petrischalen gegossen. Bei den Kontrollmedien erfolgte keine Hemmsubstanzzugabe. Die Versuche wurden mit den in Tabelle 3 aufgeführten Organismen und den in Tabelle 5 aufgelisteten synthetischen Polymeren durchgeführt. Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 ^{O}C. Die Auswertung erfolgte durch Angabe der Wachstumsradien. Die Ergebnisse wurden teilweise fotografisch dokumentiert.

2.12.1. Zinksulfat

Als Hemmsubstanzen wurde Zinksulfat ($ZnSO_4$ x 7 H_2O) in den Konzentrationen von 0,01 %, 0,02 %, 0,05 %, 0,1 % und 0,2 % eingesetzt.

2.12.2. Kupfersulfat und Kupferchlorid

Als Hemmsubstanzen dienten Kupfer(II)sulfat ($CuSO_4$ x 5 H_2O), Kupfer(I)chlorid (CuCl) oder Kupfer(II)chlorid ($CuCl_2$ x 2 H_2O) jeweils in den Konzentrationen 0,01 %, 0,02 %, 0,05 %, 0,1 % und 0,2 %.

2.12.3. Vergleich der wachstumshemmenden Wirkung von Kupfersalzen bei verschiedenen pH-Werten

Um zu zeigen, daß nicht der niedrige pH-Wert von 4,5 zur Wachstumsreduzierung führt, wurden für diese Untersuchungen Polymermedien hergestellt, die auf die pH-Werte von 6 und 8 gepuffert wurden. Für die Herstellung der Medien wurden zwei Pufferstammlösungen benötigt.

Stammlösung A: Kaliumdihydrogenphosphat (KH_2PO_4, 9,07 g/l)
Stammlösung B: di-Natriumhydrogenphoshat (Na_2HPO_4 x 2 H_2O, 11,87 g/l)

Die auf pH-Werte von 6 und 8 gepufferten Medien setzten sich wie folgt zusammen:

pH 6: 889 ml Stammlösung A + 111 ml Stammlösung B
pH 8: 37 ml Stammlösung A + 963 ml Stammlösung B

In diesem Grundmedium erfolgte die Lösung der Mineralsalze nach ISO 846 (1997) und des jeweiligen Polymers in 2 %iger Konzentration (siehe Absch. 2.12.1.). Dabei wurde auf die in der ISO 846 angegebene Menge an Kaliumdihydrogenphosphat verzichtet, da ansonsten der pH-Wert der Medien nicht den angegebenen Werten entsprach. Als Hemmsubstanzen dienten Kupfer(II)sulfat oder Kupfer(II)chlorid in 0,2 %iger Konzentration.

2.12.4. Hemmung des mikrobiellen Angriffs auf Polymerfilme durch Kupfersulfat und Kupferchlorid

Um die Bedingungen bei einer Anwendung zu simulieren, wurde untersucht, inwieweit diese Hemmsubstanzen das mikrobielle Wachstum in Polymerfilmen beeinflussen. Dafür erfolgte die Lösung der synthetischen Polymere in den entsprechenden Lösungsmitteln mit anschließender Zugabe (Tabelle 5) von Kupfer(II)sulfat ($CuSO_4$ x 5 H_2O) oder Kupfer(II)chlorid ($CuCl_2$ x 2 H_2O) in 0,1 %iger Konzentration. Die Polymerlösungen wurden wie in Abschnitt 2.11. beschrieben auf Deckgläschen aufgetragen, beimpft, inkubiert und ausgewertet.

3. Ergebnisse

3.1. Untersuchungsmethoden und –bedingungen zum mikrobiellen Abbau synthetischer Polymere

3.1.1. Wachstum der Mikroorganismen auf synthetischen Polymeren in Verbindung mit verschiedenen Mineralsalzmedien nach ASTM- und ISO-Norm

In der vorliegenden Arbeit zum mikrobiellen Wachstum auf synthetischen Polymeren (Tab. 1) wurden häufig zusätzliche Mineralsalze eingesetzt. Um zu ermitteln, welche Mineralsalzzusammenstellungen (siehe Absch. 2.3.2.) sich am geeignetsten erweist, wurde die Wirkung dieser auf das mikrobielle Wachstum (Tab. 3) auf allen synthetischen Polymermedien miteinander verglichen. Dabei konnte generell kein intensiveres Wachstum der Pilze auf dem speziell für diese Organismengruppe genormten Mineralsalzmedium nachgewiesen werden. Es war vielmehr so, daß für keine Organismengruppe differenziertere Unterschiede in der Intensität des mikrobiellen Wachstums in Verbindung mit den verschiedenen Mineralsalzzusammenstellungen ermittelt wurden. Aufgrund dieser Voruntersuchungen wurde bei einer Verwendung von zusätzlichen Mineralsalzen in Polymermedien immer die Zusammensetzung nach ISO 846 (1997) für Bakterien, die auch der Zusammensetzung nach ASTM für Pilze (ASTM G 21-90, 1990) und Bakterien (ASTM G 22-76, 1990) entspricht, verwendet.

3.1.2. Einfluß zusätzlicher Mineralsalze und unterschiedlicher Polymerkonzentration auf das Wachstum der Mikroorganismen

Inwieweit zusätzliche Mineralsalze und/oder unterschiedliche Polymerkonzentration das Wachstum der Mikroorganismen (Tab. 3) auf synthetischen Polymermedien beeinflussen, wurde anhand von mikrobiellem Sauerstoffverbrauch (O_2-Verbrauch) in Flüssigmedien und durch deren Wachstumsintensität auf Festmedien überprüft.

Besondere Berücksichtigung bei der Beurteilung der Intensität des mikrobiellen Wachstums fanden folgende Untersuchungsparameter:

1. Zeitraum und Intervall der Versuchsauswertung
2. unterschiedliche synthetische Polymermedien
3. unterschiedliche Konzentration dieser synthetischen Polymere
4. zusätzliche Mineralsalze in den synthetischen Polymermedien

Zeitraum und Intervall der Versuchsauswertung (Punkt 1) beziehen sich auf den mittels Wachstumstest gemessenen respiratorischen O_2-Verbrauch der Mikroorganismen. Durch die Meßintervalle von 10, 15, 30, 45, 60 und 120 Minuten sowie die auf 499 Meßwerte begrenzte Aufzeichnung (Methode siehe Absch. 2.5.) ergaben sich folgende Versuchszeiträume:

1. 10 minütliches Meßintervall über eine Versuchsdauer von 83 Stunden
2. 15 minütliches Meßintervall über eine Versuchsdauer von 124 Stunden
3. 30 minütliches Meßintervall über eine Versuchsdauer von 249 Stunden
4. 45 minütliches Meßintervall über eine Versuchsdauer von 374 Stunden
5. 60 minütliches Meßintervall über eine Versuchsdauer von 499 Stunden
6. 120 minütliches Meßintervall über eine Versuchsdauer von 998 Stunden

3.1.2.1. Sauerstoffverbrauch der Mikroorganismen in 2 %igen Polymermedien mit und ohne zusätzliche Mineralsalze

In 2 %igen Polymermedien wurden über den Versuchszeitraum von 83-998 Stunden folgende ansteigenden Wertereihen (Tab. 6) durchschnittlichen O_2-Verbrauchs bei den Mikroorganismen nachgewiesen.

Tab. 6: Ansteigende Wertereihen nach durchschnittlichem O_2-Verbrauch der Mikroorganismen in 2 %igen Polymermedien.

Versuchszeit in Stunden	**synthetische Polymere**			
83	Primal AC 33	< Klucel E	< Mowiol 4-98	< Mowilith DM 5
124	Primal AC 33	< Klucel E	< Mowilith DM 5	< Mowiol 4-98
249	Primal AC 33	< Klucel E	< Mowilith DM 5	< Mowiol 4-98
374	Primal AC 33	< Klucel E	< Mowilith DM 5	< Mowiol 4-98
499	Primal AC 33	< Klucel E	< Mowilith DM 5	< Mowiol 4-98
998	Primal AC 33	< Klucel E	< Mowilith DM 5	< Mowiol 4-98

Anhand der Ergebnisse und der daraus resultierenden Wertereihen (Tab.6) wurde deutlich, daß größere Unterschiede im O_2-Verbrauch erst im Zeitraum von 249-499 Stunden nachzuweisen sind. Immer wiederkehrend ist der auffallend geringe O_2-Verbrauch bei Wachstum in Primal AC 33 – Medien sowie die sehr hohen und rasch ansteigenden Respirationsverläufe bei Wachstum in Mowiol 4-98 – Medien. Die Respirationsverläufe über 998 Stunden unterscheiden sich nicht wesentlich von denen über 499 Stunden, so daß für die weiterführenden Versuche eine Versuchsdauer von 499 Stunden gewählt wurde.

Tab. 7a: Respiration der Mikroorganismen in 2 %igem Klucel E - Flüssigmedium mit und ohne zusätzliche Mineralsalze nach ISO 846 (1997). Angegeben sind der Sauerstoffverbrauch nach 83, 124, 249, 374 und 499 Stunden in µl und in Prozent (%), bezogen auf den Sauerstoffverbrauch nach 499 Stunden (= 100 %).

Mikroorganismen	83 Stunden				124 Stunden				249 Stunden				374 Stunden				499 Stunden			
	K	%	KM	%M	K	%	KM	%M	K	%	KM	%M	K	%	KM	%M	K	%	KM	%M
A. niger	20	16	24	15	28	22	34	21	54	42	77	48	81	63	122	77	129	100	159	100
C. herbarum	29	24	41	29	41	34	61	44	71	59	103	74	89	74	127	91	120	100	140	100
P. aurantiogriseum	18	17	25	16	27	25	37	24	54	50	76	49	81	74	113	72	109	100	156	100
T. longibrachiatum	32	21	41	19	44	29	57	27	84	55	109	51	123	81	162	76	152	100	214	100
D. hansenii	34	35	42	40	42	43	48	46	61	63	68	65	74	76	96	91	97	100	105	100
R. mucilaginosa	19	17	33	26	28	25	48	37	56	50	78	60	84	76	99	77	111	100	129	100
B. licheniformis	15	17	20	17	22	24	31	26	45	50	61	51	67	74	92	77	90	100	120	100
B. subtilis	10	17	15	17	15	25	23	26	30	50	45	50	33	55	49	54	60	100	90	100
alle Organismen Ø	22	21	30	22	31	28	42	31	57	52	77	56	79	72	108	77	109	100	139	100
Pilze Ø	25	20	33	20	35	23	47	29	66	52	91	56	96	73	131	79	128	100	167	100
Hefen Ø	27	26	38	33	35	34	48	42	59	57	73	63	79	76	98	84	104	100	117	100
Bakterien Ø	13	17	18	17	19	25	27	26	38	50	53	51	50	65	71	66	75	100	105	100

K = Klucel E, KM = Klucel E mit zusätzlichen Mineralsalzen, % = Respiration prozentual, bezogen auf den Sauerstoffverbrauch in Klucel E nach 499 Stunden, %M = Respiration prozentual, bezogen auf den Sauerstoffverbrauch in Klucel E mit zusätzlichen Mineralsalzen nach 499 Stunden, Ø = durchschnittlich, Grün < 50 µl Sauerstoffverbrauch, Türkis 50 – 100 µl Sauerstoffverbrauch, Rot > 100 µl Sauerstoffverbrauch.

Tab. 7b: Respiration der Mikroorganismen in 2 %igem Mowilith DM 5 - Flüssigmedium mit und ohne zusätzliche Mineralsalze nach ISO 846 (1997). Angegeben sind der Sauerstoffverbrauch nach 83, 124, 249, 374 und 499 Stunden in µl und in Prozent (%), bezogen auf den Sauerstoffverbrauch nach 499 Stunden (= 100 %).

Mikroorganismen	83 Stunden				124 Stunden				249 Stunden				374 Stunden				499 Stunden			
	D	%	DM	%M	D	%	DM	%M	D	%	DM	%M	D	%	DM	%M	D	%	DM	%M
A. niger	32	18	40	16	48	27	56	22	96	53	122	47	141	78	197	76	180	100	258	100
C. herbarum	22	8	53	16	37	13	83	25	136	48	210	64	211	75	296	90	280	100	330	100
P. aurantiogriseum	35	19	42	15	48	26	63	23	97	52	136	49	151	81	202	73	186	100	278	100
T. longibrachiatum	41	29	54	27	58	41	76	38	105	74	145	72	127	90	178	88	141	100	202	100
D. hansenii	54	42	36	20	65	50	54	30	84	65	109	61	102	79	164	91	129	100	180	100
R. mucilaginosa	79	44	27	13	98	54	52	25	127	70	163	78	154	86	192	92	180	100	209	100
B. licheniformis	25	17	28	16	37	25	42	25	75	50	85	50	113	75	127	75	150	100	170	100
B. subtilis	27	17	52	28	40	25	78	43	80	50	116	63	88	55	123	67	160	100	183	100
alle Organismen Ø	39	24	42	19	54	33	63	29	100	58	136	61	136	77	185	82	98	100	226	100
Pilze Ø	33	19	47	19	48	27	70	27	109	57	153	58	158	81	218	82	197	100	267	100
Hefen Ø	67	43	63	17	82	52	53	28	106	68	136	70	128	83	178	92	155	100	195	100
Bakterien Ø	26	17	40	22	40	25	60	34	78	50	101	57	101	65	125	71	165	100	177	100

D = Mowilith DM 5, DM = Mowilith DM 5 mit zusätzlichen Mineralsalzen, % = Respiration prozentual, bezogen auf den Sauerstoffverbrauch in Mowilith DM 5 nach 499 Stunden, %M = Respiration prozentual, bezogen auf den Sauerstoffverbrauch in Mowilith DM 5 mit zusätzlichen Mineralsalzen nach 499 Stunden, Ø = durchschnittlich, Grün < 50 µl Sauerstoffverbrauch, Türkis 50 – 100 µl Sauerstoffverbrauch, Rot > 100 µl Sauerstoffverbrauch.

Tab. 7c: Respiration der Mikroorganismen in 2 %igem Mowiol 4-98 - Flüssigmedium mit und ohne zusätzliche Mineralsalze nach ISO 846 (1997). Angegeben sind der Sauerstoffverbrauch nach 83, 124, 249, 374 und 499 Stunden in µl und in Prozent (%), bezogen auf den Sauerstoffverbrauch nach 499 Stunden (= 100 %).

Mikroorganismen	83 Stunden				124 Stunden				249 Stunden				374 Stunden				499 Stunden			
	M	%	MM	%M	M	%	MM	%M	M	%	MM	%M	M	%	MM	%M	M	%	MM	%M
A. niger	25	7	55	16	44	13	102	29	168	48	350	100	286	82	350	100	350	100	350	100
C. herbarum	47	11	65	13	74	17	97	22	177	42	319	71	330	78	449	100	425	100	449	100
P. aurantiogriseum	8	3	64	21	18	6	150	50	181	61	290	97	296	100	290	97	296	100	298	100
T. longibrachiatum	41	13	54	15	70	23	128	37	187	61	292	83	268	87	350	100	309	100	350	100
D. hansenii	33	10	43	10	66	21	83	19	209	65	262	61	274	86	342	100	320	100	432	100
R. mucilaginosa	54	17	175	45	80	25	221	57	161	50	303	78	241	75	347	90	320	100	387	100
B. licheniformis	36	16	64	22	55	25	96	33	110	50	193	67	165	75	244	84	220	100	290	100
B. subtilis	24	10	107	36	57	23	138	46	135	54	196	65	150	60	206	59	250	100	300	100
alle Organismen Ø	34	11	78	22	58	19	127	37	166	54	276	78	251	80	322	91	311	100	356	100
Pilze Ø	30	9	60	16	52	15	119	35	178	53	313	88	295	87	360	99	345	100	360	100
Hefen Ø	44	14	109	28	73	23	152	38	185	58	283	70	258	81	345	95	320	100	410	100
Bakterien Ø	30	13	86	29	56	24	117	40	123	52	195	66	158	68	225	72	235	100	295	100

M = Mowiol 4-98, MM = Mowiol 4-98 mit zusätzlichen Mineralsalzen, % = Respiration prozentual, bezogen auf den Sauerstoffverbrauch in Mowiol 4-98 nach 499 Stunden, %M = Respiration prozentual, bezogen auf den Sauerstoffverbrauch in Mowiol 4-98 mit zusätzlichen Mineralsalzen nach 499 Stunden, Ø = durchschnittlich, Grün < 50 µl Sauerstoffverbrauch, Türkis 50 – 100 µl Sauerstoffverbrauch, Rot > 100 µl Sauerstoffverbrauch.

Tab. 7d: Respiration der Mikroorganismen in 2 %igem Primal AC 33 - Flüssigmedium mit und ohne zusätzliche Mineralsalze nach ISO 846 (1997). Angegeben sind der Sauerstoffverbrauch nach 83, 124, 249, 374 und 499 Stunden in µl und in Prozent (%), bezogen auf den Sauerstoffverbrauch nach 499 Stunden (= 100 %).

Mikroorganismen	83 Stunden				124 Stunden				249 Stunden				374 Stunden				499 Stunden			
	P	%	PM	%M	P	%	PM	%M	P	%	PM	%M	P	%	PM	%M	P	%	PM	%M
A. niger	10	17	13	16	15	25	19	24	30	50	39	49	43	72	59	74	60	100	80	100
C. herbarum	10	17	13	16	15	25	20	25	30	50	40	50	45	75	60	75	60	100	80	10
P. aurantiogriseum	10	17	18	19	15	25	27	29	29	48	54	58	44	73	75	81	60	100	93	100
T. longibrachiatum	8	16	12	16	12	24	19	25	25	50	37	49	37	74	56	75	50	100	75	100
D. hansenii	9	16	11	16	14	25	18	26	28	51	35	50	42	76	53	76	55	100	70	100
R. mucilaginosa	11	17	26	35	16	25	31	42	32	50	43	58	49	75	58	78	65	100	74	100
B. licheniformis	7	16	8	16	11	24	13	26	22	49	25	50	33	73	37	74	45	100	50	100
B. subtilis	8	18	9	18	11	24	13	26	22	49	25	50	24	53	27	54	45	100	50	100
alle Organismen Ø	9	17	14	19	14	25	20	28	27	50	37	52	40	71	53	73	55	100	72	100
Pilze Ø	10	17	14	16	14	25	21	26	29	50	43	52	42	74	63	76	58	100	82	100
Hefen Ø	10	17	19	26	15	25	25	34	30	51	39	54	46	76	56	77	60	100	72	100
Bakterien Ø	8	17	9	17	11	24	13	26	22	49	25	50	29	63	32	64	45	100	50	100

P = Primal AC 33, PM = Primal AC 33 mit zusätzlichen Mineralsalzen, % = Respiration prozentual, bezogen auf den Sauerstoffverbrauch in Primal AC 33 nach 499 Stunden, %M = Respiration prozentual, bezogen auf den Sauerstoffverbrauch in Primal AC 33 mit zusätzlichen Mineralsalzen nach 499 Stunden, Ø = durchschnittlich, Grün < 50 µl Sauerstoffverbrauch, Türkis 50 – 100 µl Sauerstoffverbrauch, Rot > 100 µl Sauerstoffverbrauch.

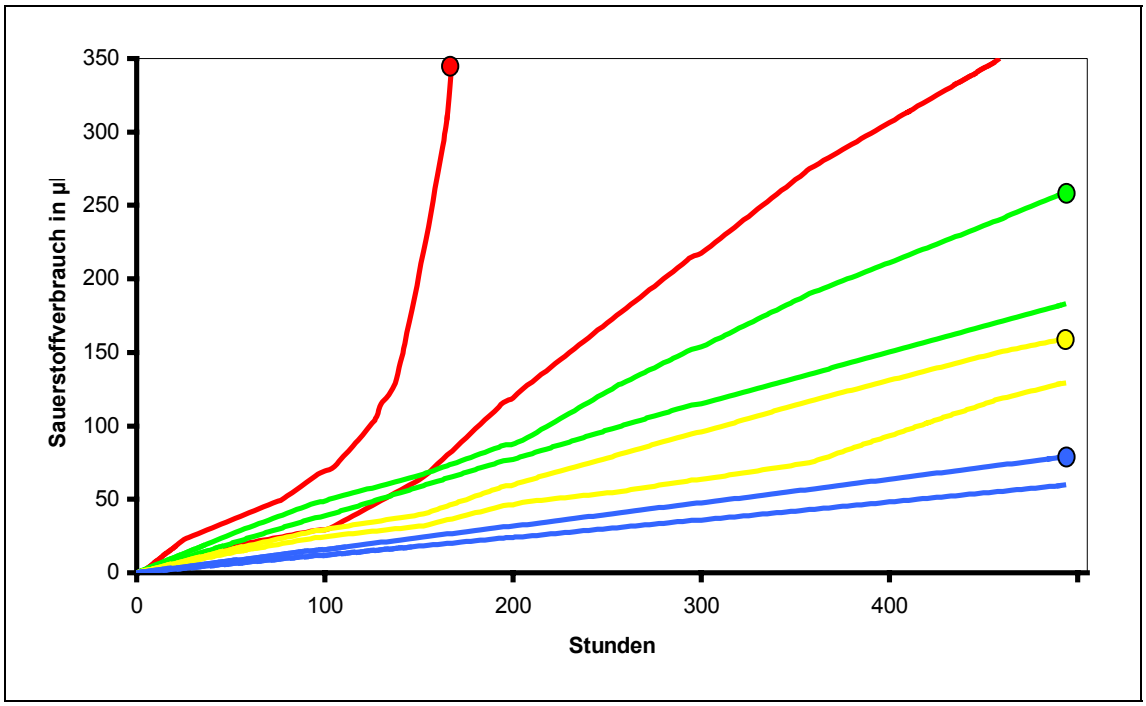


Abb. 1: Verlauf der Respiration von *A. niger* in 2 %igen Polymermedien mit und ohne zusätzliche Mineralsalze nach ISO 846 (1997). Dargestellt als µl Sauerstoffverbrauch, über 499 Stunden bei 25 °C. Klucel E ( ), Klucel E mit zusätzlichen Mineralsalzen ( ), Mowilith DM 5 ( ), Mowilith DM 5 mit zusätzlichen Mineralsalzen ( ), Mowiol 4-98 ( ), Mowiol 4-98 mit zusätzlichen Mineralsalzen ( ), Primal AC 33 ( ), Primal AC 33 mit zusätzlichen Mineralsalzen ( ).

Der O_2-Verbrauch der Mikroorganismen in **Klucel E** (Tab. 7a, Abb 1) war geringer als in Mowilith DM 5 und Mowiol 4-98 (Tab. 7b und c). Die zusätzlichen Mineralsalze in Klucel E führten zu einer Erhöhung des O_2-Verbrauchs der Mikroorganismen. Die Respirationsverläufe stiegen über den gesamten Versuchszeitraum stetig an. Insbesondere durch die Hefen wurde zu Untersuchungsbeginn ein höherer O_2- Verbrauch als durch Pilze und Bakterien nachgewiesen. So wurde in den ersten 124 Stunden in Klucel E – Medien ohne und mit zusätzlichen Mineralsalzen ein höherer prozentualer O_2-Verbrauch durch Hefen (34 und 42 %) erzielt, als durch Pilze (23 und 29 %) und Bakterien (25 und 26 %). Ohne Mineralsalzzugabe erreichten die Hefen nach 249 Stunden bereits Ø 57 % (59 µl O_2) ihres gesamten O_2-Verbrauchs. Dieser lag bei Pilzen nach 249 Stunden insgesamt höher (Ø 66 µl O_2), erreichte damit aber erst 52 % der Gesamtrespiration. Die Respirationswerte der Bakterien waren zu diesem Zeitpunkt im Vergleich zu den anderen Organismen am niedrigsten (Ø 38 µl O_2) und erreichten damit auch erst 50 % ihres Gesamtverbrauches. Eine Einflußnahme der zusätzlichen Mineralsalze in Klucel E – Medien auf den O_2-Verbrauch der Pilze wurde durch den deutlichen Anstieg der Respirationswerte zwischen 124 und 249

Versuchsstunden beobachtet. Nach 249 Versuchsstunden waren in beiden Klucel E – Medien die Respirationswerte der Pilze höher, als die der Hefen und Bakterien. Besonders auffällig war der hohe O_2-Verbrauch durch *T. longibrachiatum* in Klucel E (Tab. 7a). *T. longibrachiatum* war der einzige Organismus, der zum Versuchsende höhere Respirationswerte in Klucel E als in Mowilith DM 5 – Medien erreichte.

Im Vergleich zu den in den anderen Polymermedien erzielten Ergebnissen waren die Mikroorganismen in **Mowilith DM 5** durch einen hohen O_2-Verbrauch bereits bei Versuchsbeginn charakterisiert (Tab. 7b). In den ersten Versuchsstunden war dieser oftmals vergleichbar (*T. longibrachiatum*) oder teilweise höher (*P. aurantiogriseum*) als in Mowiol 4-98. Im Mowilith DM 5 – Medium ohne Mineralsalzzugabe waren die Respirationswerte von *A. niger* (Abb. 1), *P. aurantiogriseum*, *D. hansenii*, *R. mucilaginosa* und *B. subtilis* in den ersten 100 Versuchsstunden höher als in Mowiol 4-98. Nach 124 Stunden wurde in Mowilith DM 5 – Medien ohne Mineralsalze für die Pilze 27 %, die Hefen 52 % und die Bakterien 25 % ihrer Maximalrespiration nach-gewiesen. Somit wurde durch die Hefen nach dieser Versuchsdauer in Mowilith DM 5 ohne Mineralsalze (52 %) ein höherer prozentualer O_2-Verbrauch nachgewiesen als in Mowiol 4-98 (23 %). Im weiteren Versuchsverlauf wurde ein immer stärkerer Anstieg des O_2-Verbrauchs durch die Pilze beobachtet, die zum Versuchsende höher waren als die der Hefen und Bakterien. Durch die prozentuale Auswertung der Respirationswerte wird deutlich, daß die Hefen schneller höhere Werte ihrer Gesamtrespiration erreichen als die Pilze und Bakterien. Im Versuchsverlauf nahm der O_2-Verbrauch bei allen Organismen stetig zu, war aber zum Versuchsende niedriger als in Mowiol 4-98 aber höher als in Klucel E und Primal AC 33. Zusätzliche Mineralsalze in Mowilith DM 5 -Medien bewirkten eine Steigerung des O_2-Verbrauchs durch die Organismen.

In **Mowiol 4-98** (Tab. 7c) wurde nach 499 Stunden der insgesamt höchste O_2-Verbrauch aller Organismen nachgewiesen. Die zusätzlichen Mineralsalze im Mowiol-Medium hatten eine Steigerung des O_2-Verbrauchs der Mikroorganismen zur Folge, wodurch die durchschnittlichen Respirationswerte zu Beginn höher als in anderen Polymermedien waren. Nach 249 Versuchsstunden wurde ein höherer O_2-Verbrauch aller Organismen in beiden Mowiol 4-98 – Polymermedien als in anderen Polymermedien nachgewiesen. So erreichten die Pilze in Mowiol 4-98 – Medien ohne zusätzliche Mineralsalze ca. 50 % ihrer Gesamtrespiration, während zusätzliche Mineralsalze bei *A. niger* und *P. aurantiogriseum* schon 100 bzw. 97 % ihrer Gesamtrespiration zur Folge hatten. Nach 374 Stunden lagen die Respirationswerte der Pilze

mit Mineralsalzen bei Ø 99 % (z. B. *C. herbarum* und *T. longibrachiatum*). Auch *D. hansenii* erreichte in Mowiol 4-98 mit zusätzlichen Mineralsalzen 100 % der Gesamtrespiration. So lagen in Mowiol 4-98 – Medien ohne und mit zusätzlichen Mineralsalzen die durchschnittlichen Respirationswert nach 374 Stunden bei Ø 80 und 91 %. Während zusätzliche Mineralsalze in den Mowiolmedien anfangs zu höheren Respirationswerten führten, hob sich dieser Vorteil zum Versuchsende hin weitgehend auf. So wurde bei *P. aurantiogriseum* auch ohne Mineralsalzzugabe ein 100 %iger O_2-Verbrauch nach 374 Stunden nachgewiesen. Insgesamt bleibt festzustellen, daß Hefen und Bakterien in den ersten ca. 200 Stunden höhere Respirationswerte zeigten, als Pilze in Mowiol 4-98. Letztere erreichten, prozentual gesehen, schneller ihre Höchstwerte.

Durch alle Mikroorganismen wurde bei Wachstum in **Primal AC 33** sowohl ohne als auch mit zusätzlichen Mineralsalzen insgesamt der niedrigste O_2-Verbrauch beobachtet (Tab. 7d). Auch in Primal AC 33 wurden in den ersten ca. 200 Stunden durch die Hefen die vergleichsweise höchsten Respirationswerte registriert. Der O_2-Verbrauch der Pilze steigerte sich in Primal AC 33 soweit, daß sie zum Versuchsende (nach 499 Stunden) über den, durch die Hefen erzielten Werten lagen. In Primal AC 33 – Medien ohne zusätzliche Mineralsalze erreichten die Hefen bis zum Versuchsende höhere Respirationswerte als Pilze und Bakterien.

Zusammenfassend bleibt festzustellen, daß der O_2-Verbrauch sich bei den Pilzen in allen Polymermedien ohne zusätzliche Mineralsalze langsamer als mit Mineralsalzen entwickelte. Erst nach 249 Versuchsstunden hat sich der Anfangswert verdreifacht. In Mowiolmedien (Tab. 7c) wurde aber bereits nach 374 Versuchsstunden ein fast vollständiger O_2-Verbrauch nachgewiesen. Außer in Mowiol wurde in allen anderen Polymermedien unabhängig von der Mineralsalzzugabe der höchste O_2-Verbrauch ermittelt. In Mowiol ohne Mineralsalzzugabe wurden bei den Hefen nach 499 Stunden höhere Werte nachgewiesen. Der O_2-Verbrauch stieg bei den Hefen unabhängig von den Mineralsalzen anfangs schneller an als bei den Pilzen und Bakterien. Letztere konnten die Mowilith (Tab. 7b) und Mowiol 4-98 – Medien ebenfalls schneller verwerten als Primal AC 33 (Tab. 7d) – und Klucel E – Medien (Tab. 7a). Die Mineralsalzzugaben hatten bei den Bakterien in Primalmedien nur eine geringe Wachstumssteigerung zur Folge.

3.1.2.2. Sauerstoffverbrauch der Mikroorganismen in Medien mit 2, 5 oder 10 %iger Polymerkonzentration mit und ohne zusätzliche Mineralsalze

In Medien mit 2 %iger Polymerkonzentration konnte der O_2-Verbrauch der Mikroorganismen durch Zugabe zusätzlicher Mineralsalze gesteigert werden (Absch. 3.1.2.1.). Aber auch auf 5 und 10 %igen Polymermedien wurde von allen eingesetzten Mikroorganismen (Tab. 3) mikrobielles Wachstum anhand vom O_2-Verbrauch nachgewiesen. Exemplarisch wurden die mit *C. sphaerospermum* erzielten Resultate dargestellt (Tab. 8), weil sie repräsentativ für den O_2-Verbrauch aller Mikroorganismen sind. Die mit einer 2 %igen Polymerkonzentration und mit und ohne zusätzliche Mineralsalze erzielten Ergebnisse wurden zum Vergleich in die Darstellung mit einbezogen. Die geringe Steigerung des O_2-Verbrauchs von *C. sphaerospermum* war sowohl durch erhöhte Polymerkonzentrationen, als auch durch zusätzliche Mineralsalze in allen Polymermedien zu beobachten. Letzteres führte zu einem stärkeren Anstieg der Atmungsaktivität bei den Mikroorganismen als die erhöhten Polymerkonzentrationen (Tab. 8).

Tab. 8: Respiration von *C. sphaerospermum* in Polymer-Flüssigmedien mit und ohne zusätzliche Mineralsalze nach ISO 846 (1997). Angegeben sind der Sauerstoffverbrauch nach 83, 124, 249, 374 und 499 Stunden in µl und in Prozent (%), bezogen auf den Sauerstoffverbrauch nach 499 Stunden (= 100 %).

Polymer	**83 Stunden**				**124 Stunden**				**249 Stunden**				**374 Stunden**				**499 Stunden**			
	Pol.	%	Pol.M	%M	Pol.	%	Pol.M	%M	Pol.	%	Pol.M	%M	Pol.	%	Pol.M	%M	Pol.	%	Pol.M	%M
2 % Mowiol 4-98	50	17	58	17	75	25	87	25	151	50	174	50	227	75	262	75	302	100	349	100
5 % Mowiol 4-98	53	16	60	17	79	24	89	25	159	50	179	49	239	75	269	74	319	100	359	100
10 % Mowiol 4-98	56	16	61	17	83	25	90	25	167	50	182	50	251	74	273	75	334	100	364	100
2 % Mowilith DM 5	39	17	48	16	58	24	74	26	117	50	144	49	176	75	217	76	234	100	289	100
5 % Mowilith DM 5	42	16	51	17	63	25	76	24	126	50	153	50	189	75	230	75	251	100	306	100
10 % Mowilith DM 5	43	17	51	16	64	25	77	25	129	49	154	50	194	74	232	75	259	100	309	100
2 % Klucel E	18	16	22	17	27	24	33	25	55	50	66	50	82	74	99	75	110	100	132	100
5 % Klucel E	21	17	24	16	31	25	36	25	62	50	72	50	93	75	108	76	124	100	143	100
10 % Klucel E	21	16	24	16	32	24	36	25	64	49	72	50	97	75	108	75	129	100	144	100
2 % Primal AC 33	9	16	12	16	14	25	18	24	28	50	36	49	42	75	55	75	56	100	73	100
5 % Primal AC 33	10	17	13	17	15	25	19	24	29	49	38	49	44	74	58	75	59	100	77	100
10 % Primal AC 33	10	17	13	17	15	25	19	24	30	50	38	49	45	75	58	75	60	100	77	100

Pol. = Polymer, Pol.M = Polymer mit zusätzlichen Mineralsalzen, % = Respiration prozentual, bezogen auf den Sauerstoffverbrauch in den Polymermedien nach 499 Stunden, %M = Respiration prozentual, bezogen auf den Sauerstoffverbrauch in den Polymermedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach 499 Stunden, Grün < 50 µl Sauerstoffverbrauch, Türkis 50 – 100 µl Sauerstoffverbrauch, Rot > 100 µl Sauerstoffverbrauch.

In **Klucel E** - Medien mit 2, 5 und 10 %iger Polymerkonzentration wurden die Respirationswerte durch die jeweils höhere Polymerkonzentration nur geringfügig gesteigert. Maximale Respirationsraten wurden durch 10 %ige Polymerkonzentration und zusätzliche Mineralsalze nachgewiesen (Tab. 8). Insgesamt war der höchste in Klucel E erzielte O_2-Verbrauch geringer als der in Mowiol 4-98 und Mowilith DM 5, aber höher als die in Primal AC 33 erreichten Werte.

Eine Steigerung der Respirationswerte wurde durch zusätzliche Mineralsalze im Polymermedium mit **Mowilith DM 5** beobachtet (Tab. 8). Die Verwendung von höheren Polymerkonzentrationen im Medium hatte einen geringen Einfluß auf den O_2-Verbrauch von *C. sphaerospermum*. So wurde nachgewiesen, daß bei Wachstum in Mowilith DM 5 eine 2 %ige Konzentration ausreichend für eine intensive Respiration ist, diese aber durch zusätzliche Mineralsalze noch gesteigert wird. Insgesamt war der O_2-Verbrauch von *C. sphaerospermum* in Mowilith DM 5 geringer als in Mowiol 4-98, aber deutlich höher als in Klucel E und Primal AC 33.

Die deutlich höchsten Respirationsraten von *C. sphaerospermum* wurden bei Verwendung von 2, 5 und 10 % **Mowiol 4-98** im Medium erreicht (Tab. 8). Steigerungen des O_2-Verbrauchs verliefen geringfügig aber jeweils parallel innerhalb des Versuchszeitraumes. Durch zusätzliche Mineralsalze in den Mowiol 4-98 - Medien wurden auch in diesen Untersuchungen die Respirationswerte gesteigert.

Die geringsten Respirationswerte wurden in **Primal AC 33** nachgewiesen (Tab. 8). Eine Erhöhung der Konzentration von Primal AC 33 bewirkte eine Steigerung des O_2-Verbrauchs ebenso wie die Zugabe zusätzlicher Mineralsalze, die aber insgesamt geringer waren als in den anderen Polymermedien.

Exemplarisch dargestellt an den Respirationsverläufen von *C. sphaerospermum* wurde nachgewiesen, daß der O_2-Verbrauch aller Mikroorganismen (Tab. 3) durch die zusätzlichen Mineralsalze und in geringem Maße durch eine Erhöhung der Polymerkonzentration gesteigert wird.

3.1.2.3. Einfluß von 2 und 5 %iger Polymerkonzentration und zusätzlichen Mineralsalzen in Festmedien auf das Wachstum von Pilzen, Hefen und Bakterien

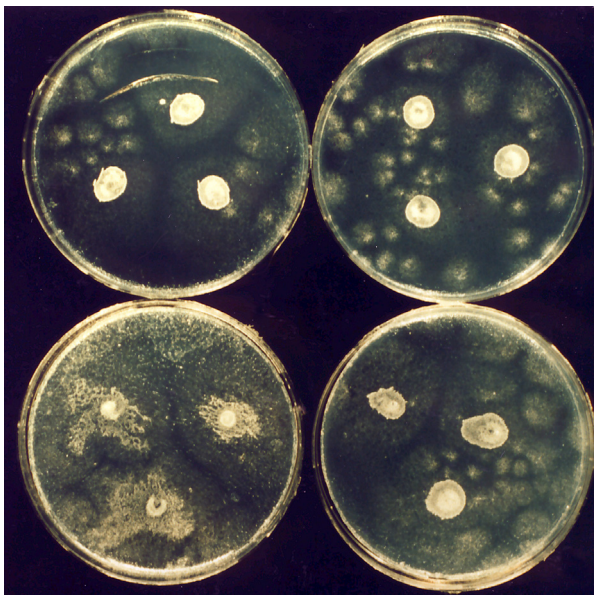
Um mögliche Unterschiede in der Wachstumsintensität der Mikroorganismen (Tab. 3) auf verschiedenen Polymermedien herauszustellen, wurden pro Polymer vier in ihrer Zusammensetzung unterschiedliche Festmedien verwendet (Absch. 2.6.3.) Zur Auswertung wurde das Organismenwachstum in Form von Wachstumsradien festgehalten (Tab. 9a-g) und Besonderheiten fotografisch dokumentiert (Abb. 2-8). Bezüglich der Intensität des mikrobiellen Wachstums der Pilze, Hefen und Bakterien auf den verschiedenen Polymerfestmedien wurden deutliche Unterschiede beobachtet.

Klucel E

Tab. 9a: Wachstumsradien [cm] und Organismendichte (*) der Mikroorganismen auf 2 und 5 %igen Klucel E – Festmedien mit und ohne zusätzliche Mineralsalze nach ISO 846 (1997). Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 ^{O}C.

Mikroorganismen	2 % Klucel E [cm]	2 % Klucel E + Mineralsalze [cm]	5 % Klucel E [cm]	5 % Klucel E + Mineralsalze [cm]
A. niger	1,5 *	1,8 *	1,5 *	2,0 *
A. versicolor	1,5 *	1,8 *	1,5 *	1,9 *
C. herbarum	1,5	1,6	1,5	1,7
C. sphaerospermum	2,3	2,6	2,5	3,5
E. album	1,9	2,0	2,1	2,1
P. aurantiogriseum	1,6 *	1,7 *	1,7 *	1,9 *
P. chrysogenum	1,7 *	1,8 *	1,8 *	1,8 *
T. longibrachiatum	1,9	2,2	2,2	2,4
D. hansenii	1,1 *	1,3 *	1,2 *	1,5 *
R. mucilaginosa	1,0	1,1	1,1	1,2
B. licheniformis	0,8 *	0,9 *	0,8 *	0,9 *
B. subtilis	0,6 *	0,6 *	0,7 *	0,7 *
R. fascians	0,5 *	0,5 *	0,5 *	0,5 *
Ø Wachstumsradien	1,37	1,53	1,47	1,70

Mineralsalze = Mineralsalze nach ISO 846 (1997), * = wenig Organismen innerhalb der Wachstumsradien, ** = viele Organismen innerhalb der Wachstumsradien, *** = sehr viele Organismen innerhalb der Wachstumsradien, Ø = durchschnittlich.



2 %	2 % MS
5 %	5 % MS

Abb. 2: Einfluß von 2 und 5 %iger Klucel E - Konzentration und zusätzlichen Mineralsalzen (MS) auf das Wachstum von *E. album* nach dreiwöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C.

Das mikrobielle Wachstum auf Klucel E – Festmedien führte bei den meisten Organismen zu vergleichsweise großen Wachstumsradien (Tab. 9a). Die Organismendichte innerhalb dieser gemessenen Radien war allerdings mit Ausnahme von *C. herbarum*, *C. sphaerospermum*, *E. album* (Abb. 2), *T. longibrachiatum* und *R. mucilaginosa* auf diesem Polymer vergleichsweise gering. Durch zusätzliche Mineralsalze wurde das mikrobielle Wachstum auf Klucel E intensiviert, erkennbar an den zunehmenden Wachstumsradien. Eine Kombination von 5 % Polymer und die Zugabe von Mineralsalzen zum Klucel E - Medium führte bei fast allen Organismen zu einem etwas intensiverem Wachstum im Vergleich zu den anderen Klucel E - Medien. Hingegen, die geringe Wachstumsintensität von *R. fascians* wurde dadurch nicht gesteigert (Tab. 9a). Das intensivste Wachstum wurde auf Klucel E - Medien bei *C. sphaerospermum*, *E. album* (Abb. 2) und *T. longibrachiatum* beobachtet. Aufgrund der hellen, relativ milchigen Farbe des Klucel E - Mediums und einer unebenen Oberfläche sind bei der fotografischen Dokumentation des mikrobiellen Wachstums nur hell pigmentierte Organismen vor dunklem Hintergrund gut erkennbar *(E. album*, Abb. 2).

Mowilith DM 5

Tab. 9b: Wachstumsradien [cm] und Organismendichte (*) der Mikroorganismen auf 2 und 5 %igen Mowilith DM 5 – Festmedien mit und ohne zusätzliche Mineralsalze nach ISO 846 (1997). Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 ^{O}C.

Mikroorganismen	2 % Mowilith DM 5 [cm]	2 % Mowilith DM 5 + Mineralsalze [cm]	5 % Mowilith DM 5 [cm]	5 % Mowilith DM 5 + Mineralsalze [cm]
A. niger	1,9	2,5	2,8	2,7
A. versicolor	2,1 ***	2,2	2,2	2,2 ***
C. herbarum	2,7	2,7 **	2,6	2,7 ***
C. sphaerospermum	2,7	2,7 ***	2,6	2,7 ***
E. album	2,4	2,4	2,4	2,5
P. aurantiogriseum	2,7	2,7 **	2,7	2,8 **
P. chrysogenum	2,0	2,2 **	2,2	2,2 **
T. longibrachiatum	1,7	1,7	1,7	1,9
D. hansenii	1,5	1,6	1,6	1,6 **
R. mucilaginosa	1,3	1,4	1,4	1,4 **
B. licheniformis	1,2	1,2	1,2	1,3
B. subtilis	1,1	1,2	1,2	1,2
R. fascians	0,7	0,8	0,7	0,8
Ø Wachstumsradien	1,82	1,92	1,93	1,98

Legende siehe Tab. 9a.

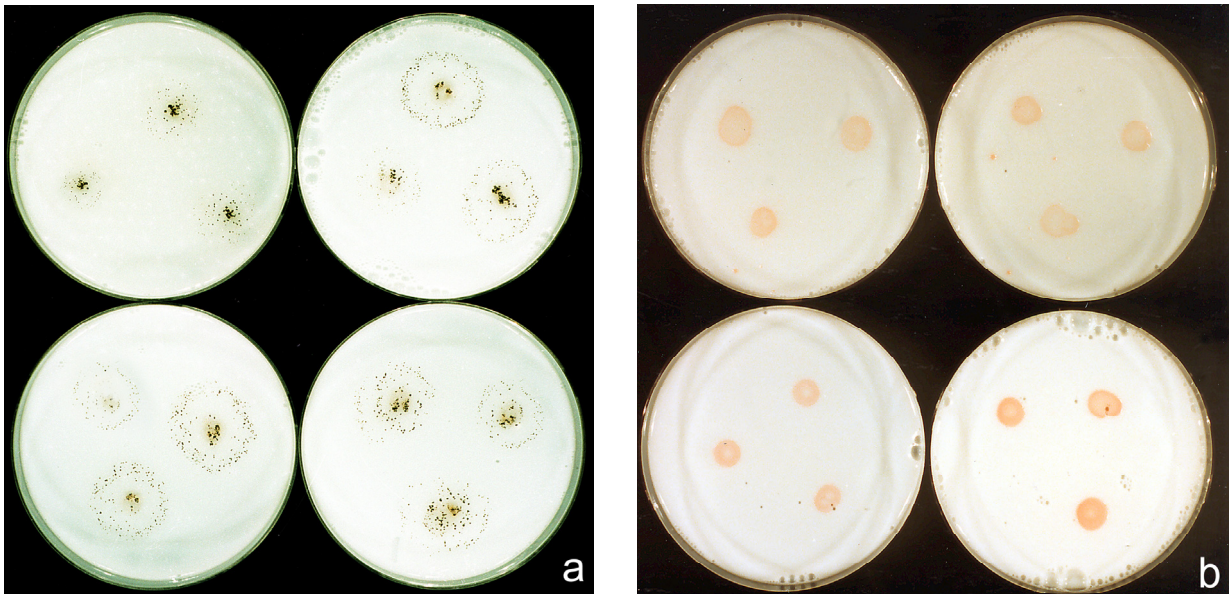


Abb. 3: Einfluß von 2 und 5 %iger Mowilith DM 5 - Konzentration und zusätzlichen Mineralsalzen (MS) auf das Wachstum von *A. niger* (a) und *R. mucilaginosa* (b) nach dreiwöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C.

2 %	2 % MS
5 %	5 % MS

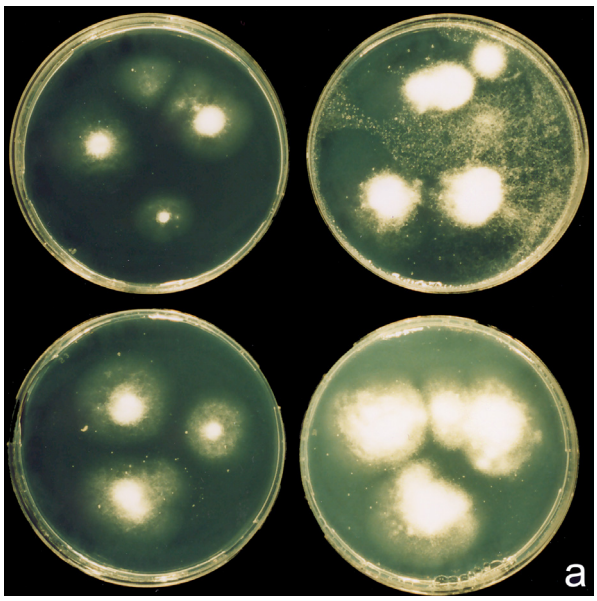
Auf dem Polymermedium mit Mowilith DM 5 als Nährstoffquelle wurde durch alle Mikroorganismen ein gutes bis sehr gutes Wachstum beobachtet (Tab. 9b). Die zusätzlichen Mineralsalze bewirkten häufig eine Zunahme des mikrobiellen Wachstums und dieses wurde durch eine Erhöhung der Polymerkonzentration von 2 auf 5 % zusätzlich gesteigert (beispielhaft durch *A. niger* [Abb. 3a] und *R. mucilaginosa* [Abb. 3b] dargestellt). Ein besonders intensives Wachstum von *C. herbarum* und *C. sphaerospermum* wurde auf Mowilith DM 5- Medien mit 2 %iger Polymerkonzentration und zusätzlichen Mineralsalzen nachgewiesen, welches durch höhere Polymerkonzentration (5 %) nicht gesteigert wurde. Anhand der durchschnittlichen Wachstumsradien (Tab. 9b) wird deutlich, daß das Wachstum der Organismen (Tab. 3) durch die zusätzlichen Mineralsalze und höhere Polymerkonzentration insgesamt nicht so stark intensiviert wurde wie auf anderen Polymerfestmedien. Insgesamt war das mikrobielle Wachstum auf Mowilith DM 5 deutlich intensiver als auf Mowilith 20 (Tab. 9c), Klucel E (Tab. 9a), Paraloid B-72 (Tab. 9e), Primal AC 33 (Tab. 9f) und Primal AC 35 (Tab. 9g), aber nicht so intensiv wie auf Mowiol 4-98 (Tab. 9d).

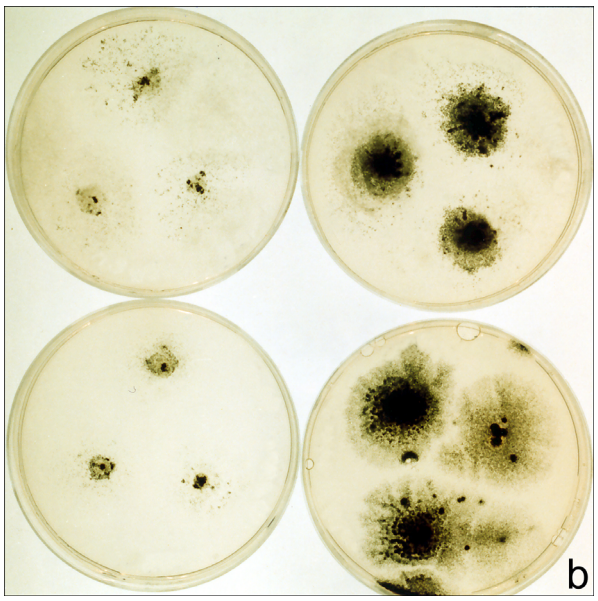
Mowilith 20

Tab. 9c: Wachstumsradien [cm] und Organismendichte (*) der Mikroorganismen auf 2 und 5 %igen Mowilith 20 – Festmedien mit und ohne zusätzliche Mineralsalze nach ISO 846 (1997). Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 ^{O}C.

Mikroorganismen	2 % Mowilith 20 [cm]	2 % Mowilith 20 + Mineralsalze [cm]	5 % Mowilith 20 [cm]	5 % Mowilith 20 + Mineralsalze [cm]
A. niger	1,8	2,2	2,0	2,2
A. versicolor	2,0	2,1 ***	2,1	2,2 ***
C. herbarum	1,8 **	2,0 **	1,8 ***	2,2 **
C. sphaerospermum	2,5	2,7 **	2,5	3,0 **
E. album	2,0	2,7 **	2,5	3,0 ***
P. aurantiogriseum	2,4	2,8 ***	2,3	3,0 ***
P. chrysogenum	2,0	2,2 **	2,0	2,4 ***
T. longibrachiatum	0,8	0,8 ***	0,8 **	0,8 ***
D. hansenii	1,2	1,4 **	1,3	1,5 **
R. mucilaginosa	1,1	1,3 **	1,2	1,4 **
B. licheniformis	1,1	1,3 **	1,1	1,3 **
B. subtilis	1,1	1,2	1,2	1,2
R. fascians	0,8	0,9	0,8	1,0
Ø Wachstumsradien	1,58	1,83	1,66	1,94

Legende siehe Tab. 9a.





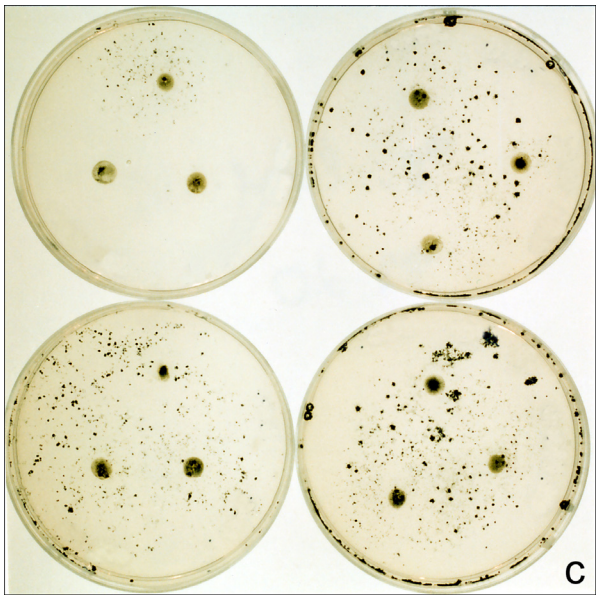


Abb. 4: Einfluß von 2 und 5 %iger Mowilith 20 – Konzentration und zusätzlichen Mineralsalzen (MS) auf das Wachstum von *E. album* (a), *P. aurantiogriseum* (b) und *T. longibrachiatum* (c) nach dreiwöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C.

2 %	2 % MS
5 %	5 % MS

Auf Mowilith 20 - Festmedien wurde mit allen untersuchten Organismen (Tab. 3) ein sehr gutes Wachstum (Tab. 9c) nachgewiesen. Die zusätzlichen Mineralsalze in Mowilith 20 - Medien bewirkte ein etwas intensives Wachstum innerhalb der Wachstumsradien. Die Intensivierung des mikrobiellen Wachstums durch zusätzliche Mineralsalze (beispielhaft durch *E. album* Abb. 4a und *P. aurantiogriseum* Abb. 4b dargestellt) war auf Mowilith 20 intensiver als auf Mowilith DM 5. Sowohl die erhöhte Polymerkonzentration als auch die zusätzlichen Mineralsalze führten beim Wachstum von *T. longibrachiatum* (Abb. 4c) zu einem intensiven und für diese Organismen typisch flächigen Wachstum. Bei *C. herbarum* wurde bei höheren Polymerkonzentrationen eine verstärkte Ausbildung von Mycel beobachtet. Die Zugabe von Mineralsalzen bewirkte bei *D. hansenii*, *R. mucilaginosa* und *B. licheniformis* (Tab. 9c)

ein intensiveres Wachstum, welches sich hauptsächlich in höheren Organismen--dichten und nicht in Wachstumsradien bemerkbar machte. Insgesamt war das mikrobielle Wachstum auf Mowilith 20 – Festmedien geringer als auf Mowiol 4-98 (Tab. 9d) und Mowilith DM 5 (Tab. 9b), aber intensiver als auf Klucel E (Tab. 9a), Primal AC 33 (Tab. 9f) und Primal AC 35 (Tab. 9g).

Mowiol 4-98

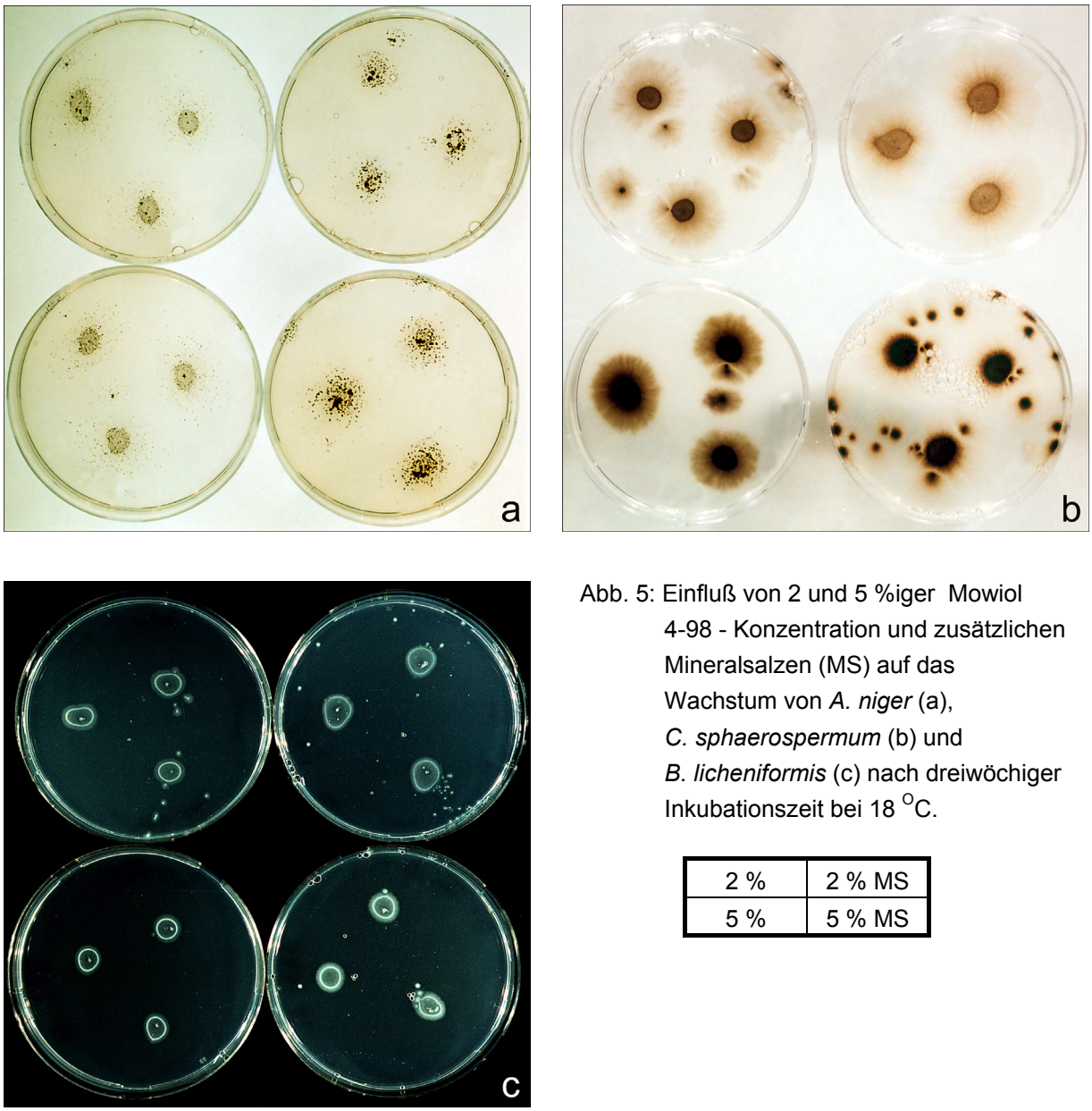


Abb. 5: Einfluß von 2 und 5 %iger Mowiol 4-98 - Konzentration und zusätzlichen Mineralsalzen (MS) auf das Wachstum von *A. niger* (a), *C. sphaerospermum* (b) und *B. licheniformis* (c) nach dreiwöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C.

2 %	2 % MS
5 %	5 % MS

Tab. 9d: Wachstumsradien [cm] und Organismendichte (*) der Mikroorganismen auf 2 und 5 %igen Mowiol 4-98 – Festmedien mit und ohne zusätzliche Mineralsalze nach ISO 846 (1997). Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 ^{O}C.

Mikroorganismen	**2 % Mowiol 4-98 [cm]**	**2 % Mowiol 4-98 + Mineralsalze [cm]**	**5 % Mowiol 4-98 [cm]**	**5 % Mowiol 4-98 + Mineralsalze [cm]**
A. niger	2,2	2,3 **	2,2	2,5 **
A. versicolor	2,1	2,4	2,2	2,6 **
C. herbarum	2,4	2,6	2,5 **	2,9 **
C. sphaerospermum	2,8 **	2,8	3,0 ***	2,7 ***
E. album	2,5	2,8	2,5	2,9
P. aurantiogriseum	2,7	3,0	2,7 **	3,0 **
P. chrysogenum	2,1	2,5	2,1 **	2,6 **
T. longibrachiatum	2,1	2,5	2,3	2,5
D. hansenii	1,5	1,8	1,7	1,8
R. mucilaginosa	1,4	1,6	1,5	1,8
B. licheniformis	1,0	1,2	0,9	1,2 **
B. subtilis	1,3	1,5	1,4	1,5 **
R. fascians	0,8	0,9	0,8	1,0
Ø Wachstumsradien	1,92	2,15	2,02	2,25

Legende siehe Tab. 9a.

Auf Mowiol 4-98 - Festmedien wurde für alle Organismen im Vergleich zu anderen Polymeren das stärkste Wachstum beobachtet. Die Mikroorganismen wuchsen in großen Wachstumsradien und z. T. hoher Dichte (Tab. 9d). Die Zugabe zusätzlicher Mineralsalze und einer höheren Polymerkonzentration machte sich unterschiedlich stark bemerkbar. Während bei der Mehrheit der Organismen das schon intensive Wachstum auf den Medien durch zusätzliche Mineralsalze noch gesteigert wurde (beispielhaft durch *A. niger* Abb. 5a dargestellt), wurde das Wachstum von *C. sphaerospermum* eher durch die Mineralsalze gehemmt (Abb. 5b). Bei *B. licheniformis* (Abb. 5c) wurde auf Polymermedien mit einer 2 %igen Polymerkonzentration ein etwas intensiveres mikrobielles Wachstum beobachtet als auf Medien mit 5 %iger Polymerkonzentration. Hingegen die Kombination von 5 % Mowiol 4-98 und zusätzlichen Mineralsalzen bewirkte auch bei diesen Bakterien eine geringe Zunahme des mikrobiellen Wachstums (Abb. 5c). Anhand der durchschnittlichen Wachstumsradien der Organismen auf Mowiol 4-98 wird deutlich, daß zusätzliche Mineralsalze und eine höhere Polymerkonzentration auch bei insgesamt sehr guten Wachstumsbedingungen noch das Wachstum steigern können.

Paraloid B-72

Tab. 9e: Wachstumsradien [cm] und Organismendichte (*) der Mikroorganismen auf 2 und 5 %igen Paraloid B-72 – Festmedien mit und ohne zusätzliche Mineralsalze nach ISO 846 (1997). Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 ^{O}C.

Mikroorganismen	2 % Paraloid B-72 [cm]	2 % Paraloid B-72 + Mineralsalze [cm]	5 % Paraloid B-72 [cm]	5 % Paraloid B-72 + Mineralsalze [cm]
A. niger	0,5	0,5	0,5	0,6
A. versicolor	0,5	0,6	0,5	0,6
C. herbarum	0,5	1,0 **	0,5	1,2 **
C. sphaerospermum	0,5	2,8 **	0,5	3,0 **
E. album	0,5	0,6	0,5	0,6
P. aurantiogriseum	0,6	0,7	0,6	0,7
P. chrysogenum	0,5	0,6	0,5	0,6
T. longibrachiatum	0,6	0,6	0,6	0,6
D. hansenii	0,5	0,6	0,5	0,6
R. mucilaginosa	0,5	0,6	0,5	0,6
B. licheniformis	0,4	0,4	0,4	0,4
B. subtilis	0,3	0,4	0,3	0,4
R. fascians	0,3	0,4	0,3	0,4
Ø Wachstumsradien	0,48	0,75	0,48	0,79

Legende siehe Tab. 9a.

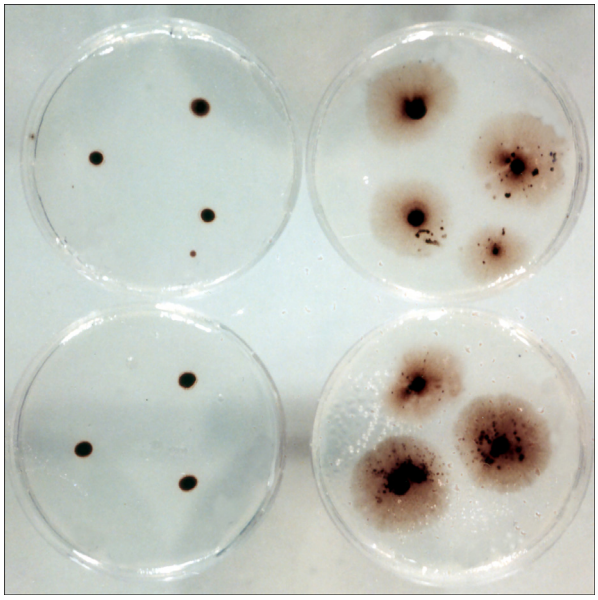


Abb. 6: Einfluß von 2 und 5 %iger Paraloid B-72 - Konzentration und zusätzlichen Mineralsalzen (MS) auf das Wachstum von *C. sphaerospermum* nach drei-wöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C.

2 %	2 % MS
5 %	5 % MS

Eindeutig das geringste mikrobielle Wachstum wurde auf Paraloid B-72 – Festmedien festgestellt (Tab. 9e). Die durchschnittlichen Wachstumsradien der Organismen auf Paraloid B-72 waren vergleichsweise gering. Auffallend war die bei *C. sphaerospermum* (Abb. 6) und *C. herbarum* durch zusätzliche Mineralsalze beobachtete enorme Mycelbildung. Insgesamt hatten in vielen Fällen zusätzliche Mineralsalze eine geringe Zunahme des mikrobiellen Wachstums zur Folge, während erhöhte Polymerkonzentration kaum Auswirkungen hatten.

Primal AC 33 und Primal AC 35

Tab. 9f: Wachstumsradien [cm] und Organismendichte (*) der Mikroorganismen auf 2 und 5 %igen Primal AC 33 – Festmedien mit und ohne zusätzliche Mineralsalze nach ISO 846 (1997). Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 ^{O}C.

Mikroorganismen	**2 % Primal AC 33 [cm]**	**2 % Primal AC 33 + Mineralsalze [cm]**	**5 % Primal AC 33 [cm]**	**5 % Primal AC 33 + Mineralsalze [cm]**
A. niger	1,7	1,7 **	1,8	1,8 **
A. versicolor	1,6	1,6	1,6	1,6
C. herbarum	1,4	1,4 **	1,4	1,4 **
C. sphaerospermum	2,3	2,1 **	2,2	2,2 ***
E. album	1,6	1,6 **	1,6	1,6 **
P. aurantiogriseum	1,4	1,6 **	1,6	1,7 **
P. chrysogenum	1,3	1,3**	1,3	1,4 **
T. longibrachiatum	1,2	1,3	1,3	1,4
D. hansenii	1,2	1,2 **	1,2	1,3 **
R. mucilaginosa	1,2	1,2 **	1,2	1,2 **
B. licheniformis	0,9	0,9	0,9	0,9
B. subtilis	0,8	0,8	0,9	0,9
R. fascians	0,5	0,5	0,5	0,5
Ø Wachstumsradien	1,32	1,32	1,35	1,38

Legende siehe Tab. 9a.

Abb. 7: Einfluß von 2 und 5 %iger Primal AC 33 - Konzentration und zusätzlichen Mineralsalzen (MS) auf das Wachstum von *C. sphaerospermum* nach dreiwöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C.

2 %	2 % MS
5 %	5 % MS

Tab. 9g: Wachstumsradien [cm] und Organismendichte (*) der Mikroorganismen auf 2 und 5 %igen Primal AC 35 – Festmedien mit und ohne zusätzliche Mineralsalze nach ISO 846 (1997). Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 ^{O}C

Mikroorganismen	**2 % Primal AC 35 [cm]**	**2 % Primal AC 35 + Mineralsalze [cm]**	**5 % Primal AC 35 [cm]**	**5 % Primal AC 35 + Mineralsalze [cm]**
A. niger	2,0	2,0	1,9	2,0 **
A. versicolor	1,8	1,9	1,9	1,9
C. herbarum	1,7	1,7 **	1,8	1,8 **
C. sphaerospermum	2,4	2,4 **	2,4	2,5 **
E. album	1,8	1,8 **	1,8	1,9 **
P. aurantiogriseum	1,5	1,6 **	1,5	1,6 **
P. chrysogenum	1,6	1,7 **	1,6	1,7 **
T. longibrachiatum	1,5	1,6	1,6	1,7
D. hansenii	1,3	1,3 **	1,3	1,4 **
R. mucilaginosa	1,2	1,3 **	1,3	1,3 **
B. licheniformis	1,0	1,0	1,0	1,0
B. subtilis	1,0	1,0	1,0	1,0
R. fascians	0,7	0,7	0,7	0,7
Ø Wachstumsradien	1,50	1,54	1,52	1,58

Legende siehe Tab. 9a.

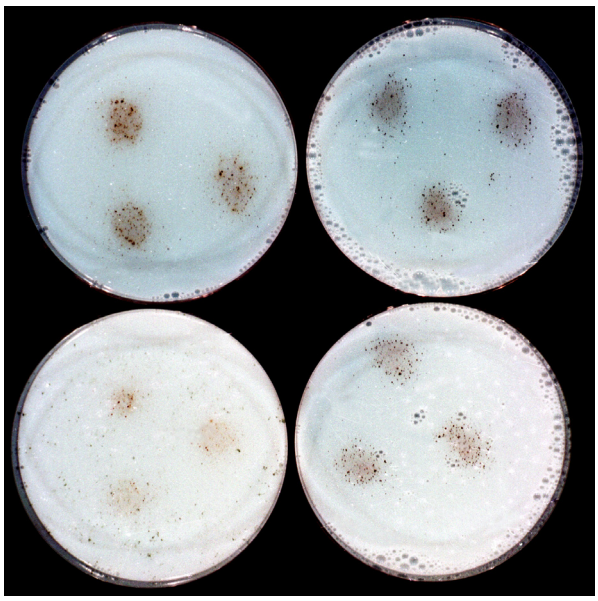


Abb. 8: Einfluß von 2 und 5 %iger Primal AC 35 - Konzentration und zusätzlichen Mineralsalzen (MS) auf das Wachstum von *A. niger* nach dreiwöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C.

2 %	2 % MS
5 %	5 % MS

Auf Polymermedien mit **Primal AC 33** oder **Primal AC 35** als Nährstoffquelle wurde durch alle Mikroorganismen (Tab. 3) Wachstum nachgewiesen (Tab. 9f und g). Das mikrobielle Wachstum war auf Primal AC 35 im Vergleich zu dem auf Primal AC 33 etwas intensiver. Insgesamt gesehen war das mikrobielle Wachstum auf Primal intensiver als auf Paraloid B-72 (Tab. 9e), aber geringer als auf Mowiol 4-98 (Tab. 9d), Mowilith DM 5 (Tab. 9b), Mowilith 20 (Tab. 9c) und Klucel E (Tab. 9a). Mit Mineralsalzen erfolgte auf Primal AC 33 und Primal AC 35 vielfach ein intensiveres Wachstum bei gleichbleibenden Wachstumsradien. Hingegen das Wachstum von *B. licheniformis*, *B. subtilis* und *R. fascians* wurde durch die Polymerkonzentration und zusätzliche Mineralsalze auf Primal AC 33 und Primal AC 35 gar nicht oder kaum beeinflußt. Auf Primal AC 33 und Primal AC 35 wuchsen *A. niger* (Abb. 8), *A. versicolor*, *C. herbarum*, *C. sphaerospermum* (Abb. 7), und *E. album* am intensivsten (Tab. 9f und g).

Insgesamt betrachtet wurden Unterschiede in der Intensität des mikrobiellen Wachstums zwischen den verschiedenen Polymermedien nachgewiesen. Auch eine Einflußnahme von zusätzlichen Mineralsalzen und Polymerkonzentration wurde beobachtet, die interessanterweise nicht bei allen Organismen gleich war.

3.1.2.4. Einfluß von 2 und 5 %iger Polymerkonzentration und zusätzlichen Mineralsalzen auf das Wachstum der schwarzen Pilze

Um mögliche Unterschiede in der Wachstumsintensität der schwarzen Pilze (Tab. 4) auf verschiedenen Polymermedien herauszustellen, wurden pro Polymer vier in ihrer Zusammensetzung unterschiedliche Festmedien verwendet (Absch. 2.6.3.) Zur Auswertung wurde das Organismenwachstum in Form von Wachstumsradien festgehalten (Tab. 10a-g) und Besonderheiten fotografisch dokumentiert (Abb. 9-13). Bezüglich der Intensität des mikrobiellen Wachstums der schwarzen Pilze auf den verschiedenen Polymerfestmedien wurden deutliche Unterschiede nachgewiesen.

Klucel E

Tab. 10a: Wachstumsradien [cm] und Organismendichte (*) der schwarzen Pilze auf 2 und 5 %igen Klucel E – Festmedien mit und ohne zusätzliche Mineralsalze nach ISO 846 (1997). Die Inkubationszeit betrug sechs Wochen bei 18 ^{O}C.

Mikroorganismen	2 % Klucel E [cm]	2 % Klucel E + Mineralsalze [cm]	5 % Klucel E [cm]	5 % Klucel E + Mineralsalze [cm]
A. pullulans	1,9 **	1,8	1,9 **	1,9
Coniosporium sp.	1,6	1,5	1,6	1,5
E. jeanselmei	1,7	1,5 **	1,7	1,5 **
E. moniliae	1,7	1,5	1,6	1,6
H. dematioides	1,4 *	1,4	1,4 *	1,4
Phaeotheca sp.	1,5	1,5 **	1,5	1,4 **
S. petricola	1,3	1,2	1,3	1,2
T. abietis	2,5	2,4	2,5 **	2,3
A 5	1,2 *	1,1	1,2 *	1,2
B 3	2,2 **	1,2	2,3 **	1,3
C 4	1,0 *	1,0	1,0 *	1,0
D 2 a	1,3 *	1,2	1,3 *	1,3
D 3	1,1 *	1,1	1,1 *	1,1
D 4	1,1	1,1	1,2	1,1
D 6	1,3 *	1,2	1,3 *	1,2
D 17	1,0	1,0	1,0	1,0
Ø Wachstumsradien	1,49	1,36	1,49	1,38

Mineralsalze = Mineralsalze nach ISO 846 (1997), * = wenig Organismen innerhalb der Wachstumsradien, ** = viele Organismen innerhalb der Wachstumsradien, *** = sehr viele Organismen innerhalb der Wachstumsradien, Ø = durchschnittlich.

Abb. 9: Einfluß von 2 und 5 %iger Klucel E - Konzentration und zusätzlichen Mineralsalzen (MS) auf das Wachstum von B 3 nach sechswöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C.

2 %	2 % MS
5 %	5 % MS

Auf Klucel E – Festmedien wurden bei den schwarzen Pilze große Wachstumsradien festgestellt (Tab. 10a). Dabei zeichneten sich *A. pullulans*, *E. jeanselmei*, *Phaeotheca* sp. und B3 (Abb. 9) durch besonders hohe Organismendichten aus (Tab. 10a). Das Wachstum von D 17 und D 4 wurde durch die unterschiedlichen Klucel E – Konzentrationen und die zusätzlichen Mineralsalze nicht oder kaum beeinflußt. Die zusätzlichen Mineralsalze und eine höhere Klucel E - Polymerkonzentration hatten bei *E. moniliae* und B 3 (Abb. 9) einen leichten wachstumshemmenden Einfluß. Das Wachstum von *A. pullulans*, *Coniosporium* sp., *H. dematioides*, *S. petricola*, C 4, D 2a, D 3 und D 6 wurde durch die Polymerkonzentration nicht beeinflußt und durch die zusätzlichen Mineralsalze im Wachstum etwas gehemmt. Hierdurch wurde gezeigt, daß die schwarzen Pilze auf Klucel E – Festmedien durch ein reichhaltigeres Substratangebot in ihrem Wachstum gehemmt werden. Mit zusätzlichen Mineralsalzen im Medium wuchs B 3 in kleineren Wachstumsradien und geringerer Mycelbildung (Abb. 9), wodurch verdeutlicht wird, daß das Wachstum von B 3 durch zusätzliche Mineralsalze gehemmt wird. *E. jeanselmei* und *Phaeotheca* sp. wuchsen auf Klucelmedien ohne zusätzliche Mineralsalze in kleineren Radien, aber mit höheren Organismendichten pro Fläche. *T. abietis* wuchs von allen schwarzen Pilzen auf Klucel E – Festmedien in den größten Wachstumsradien (Abb. 9). Die durchschnittlichen Wachstumsradien der schwarzen Pilze verdeutlichen, daß die Polymerkonzentration keinen Einfluß auf das Wachstum dieser Organismen auf den Klucel E – Medien ausübt. Die zusätzlichen Mineralsalze hingegen wirkten wachstumshemmend auf die schwarzen Pilze auf diesem Polymer. Insgesamt war das mikrobielle Wachstum intensiver als auf Primal AC 33 (Tab. 10f), Primal AC 35 (Tab. 10g) und Paraloid B-72 (Tab. 10e), aber geringer als auf Mowiol 4-98 (Tab. 10d), Mowilith DM 5 (Tab. 10b) und Mowilith 20 (Tab. 10c).

Mowilith DM 5

Tab. 10b: Wachstumsradien [cm] und Organismendichte (*) der schwarzen Pilze auf 2 und 5 %igen Mowilith DM 5 – Festmedien mit und ohne zusätzliche Mineralsalze nach ISO 846 (1997). Die Inkubationszeit betrug sechs Wochen bei 18 ^{O}C.

Mikroorganismen	2 % Mowilith DM 5 [cm]	2 % Mowilith DM 5 + Mineralsalze [cm]	5 % Mowilith DM 5 [cm]	5 % Mowilith DM 5 + Mineralsalze [cm]
A. pullulans	2,5 **	2,4 ***	2,5 **	2,4 ***
Coniosporium sp.	2,0	1,9	2,0	1,8
E. jeanselmei	2,1 **	1,8 **	2,1 **	1,8 **
E. moniliae	2,1 **	2,2**	2,2 **	2,1 **
H. dematioides	1,9 **	1,7 **	2,0 **	1,8 **
Phaeotheca sp.	2,3 **	2,1 ***	2,3 **	2,0 ***
S. petricola	1,9 **	1,8 **	2,0 **	1,8 **
T. abietis	2,3 ***	2,3 **	2,2 ***	2,2 **
A 5	1,6	1,4	1,6	1,5
B 3	2,3 **	1,9 **	2,3 **	1,9 **
C 4	1,4	1,3	1,4	1,3
D 2 a	1,9 **	1,7 **	1,9 **	1,8 **
D 3	1,6	1,5	1,6	1,5
D 4	1,4 **	1,1 **	1,4 **	1,2 **
D 6	1,6	1,5	1,6	1,6
D 17	1,6	1,3	1,7	1,3
Ø Wachstumsradien	1,91	1,75	1,93	1,75

Legende siehe Tab. 10a

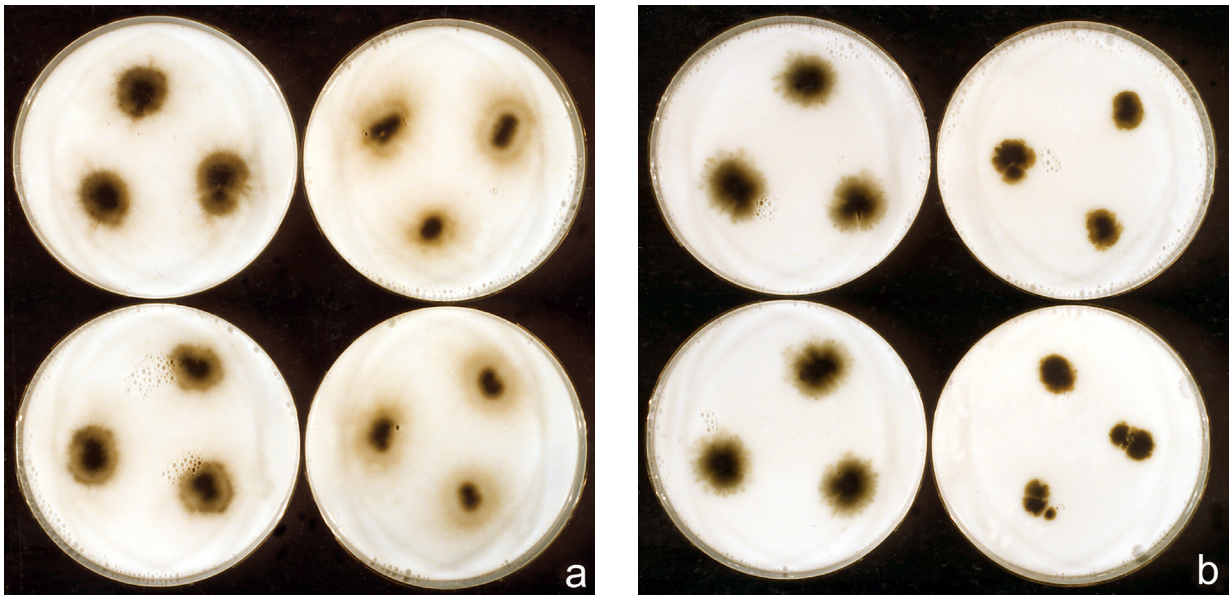


Abb. 10: Einfluß von 2 und 5 %iger Mowilith DM 5 - Konzentration und zusätzlichen Mineralsalzen (MS) auf das Wachstum der Mikroorganismen nach sechswöchiger

2 %	2 % MS
5 %	5 % MS

Inkubationszeit bei 18 ^{O}C. (a) *T. abietis* und (b) B 3.

Sehr intensives Wachstum der schwarzen Pilze (Tab. 4) wurde auf Mowilith DM 5 - Festmedien beobachtet (Tab. 10b). Dies wurde durch verhältnismäßig große Wachstumsradien und hohe Organismendichte pro Fläche (Tab. 10b) deutlich. Ohne zusätzliche Mineralsalze wuchsen fast alle Organismen auf den Mowilith DM 5 - Festmedien in etwas größeren Radien oder teilweise mit höherer Organismendichte, am Beispiel von *T. abietis* (Abb. 10a) und B 3 (Abb. 10b) dargestellt. Vereinzelt (*A. pullulans* und *Phaeotheca* sp.) waren die Wachstumsradien der Organismen auf Mowilith DM 5 – Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen geringer als auf dem reinen Polymer, die Organismendichten waren jedoch höher (Tab. 10b). Die durchschnittlichen Wachstumsradien verdeutlichen, daß durch die höhere Polymerkonzentration keine Auswirkungen auf das Wachstumsverhalten zu beobachten war, die zusätzlichen Mineralsalze hingegen das Wachstum der schwarzen Pilze verringerten. Insgesamt war das Wachstum der schwarzen Pilze auf Mowilith DM 5 intensiver als auf Mowilith 20 (Tab. 10c), Klucel E (Tab. 10a), Paraloid B-72 (Tab. 10e), Primal AC 33 (Tab. 10f) und Primal AC 35 (Tab. 10g), jedoch geringer als auf Mowiol 4-98 (Tab. 10d).

Mowilith 20

Tab. 10c: Wachstumsradien [cm] und Organismendichte (*) der schwarzen Pilze auf 2 und 5 %igen Mowilith 20 – Festmedien mit und ohne zusätzliche Mineralsalze nach ISO 846 (1997). Die Inkubationszeit betrug sechs Wochen bei 18 ^{O}C.

Mikroorganismen	2 % Mowilith 20 [cm]	2 % Mowilith 20 + Mineralsalze [cm]	5 % Mowilith 20 [cm]	5 % Mowilith 20 + Mineralsalze [cm]
A. pullulans	2,4 **	2,2 ***	2,5 **	2,2 ***
Coniosporium sp.	1,9	1,8 **	1,9	1,8 **
E. jeanselmei	2,1 **	1,9 ***	2,2 **	2,0 ***
E. moniliae	2,0	2,0	2,0	2,0
H. dematioides	1,6	1,4	1,7	1,6
Phaeotheca sp.	2,1 **	1,9 ***	2,1 **	1,9 ***
S. petricola	1,8	1,5 **	1,8	1,5 **
T. abietis	2,4 **	2,3 **	2,4 **	2,4 **
A 5	1,5	1,4	1,5	1,5
B 3	2,1 **	1,9 **	2,1 **	1,9 **
C 4	1,3	1,2	1,3	1,2
D 2 a	1,8	1,6 **	1,9	1,6 **
D 3	1,6	1,5	1,6	1,5
D 4	1,3	1,2	1,4	1,2
D 6	1,6	1,5	1,6	1,5
D 17	1,4	1,2	1,4	1,2

Ø Wachstumsradien	1,81	1,66	1,84	1,69

Legende siehe Tab. 10a

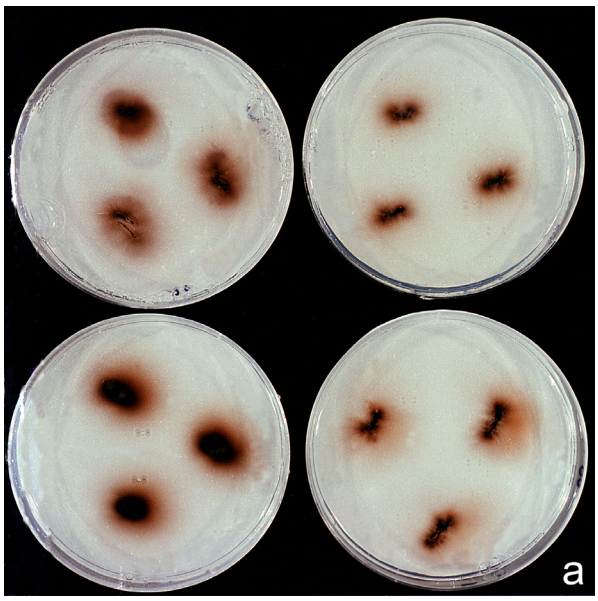
Das mikrobielle Wachstum der schwarzen Pilze (Tab. 4) auf Mowilith 20 - Festmedien (Tab. 10d) war insgesamt geringer als auf Mowilith DM 5 (Tab. 10b) und Mowiol 4-98 (Tab. 10d), aber intensiver als auf Klucel E (Tab. 10a), Paraloid B-72 (Tab. 10e), Primal AC 33 (Tab. 10f) und Primal AC 35 (Tab. 10g). Das intensivste Wachstum auf den Mowilith 20 – Medien wurde bei *A. pullulans*, *E. jeanselmei*, *E. moniliae*, *Phaeotheca* sp., *T. abietis* und B 3 beobachtet (Tab. 10c), wobei zusätzliche Mineralsalze das Wachstum dieser Organismen etwas hemmte. *A. pullulans*, *E. jeanselmei*, *Phaeotheca* sp., *S. petricola* und D 2a wuchsen mit zusätzlichen Mineralsalzen in kleineren Wachstumsradien, aber mit intensiverer Organismendichte. Kaum beeinflußt wurden die Wachstumsradien der schwarzen Pilze durch höhere Mowilith 20-Konzentrationen.

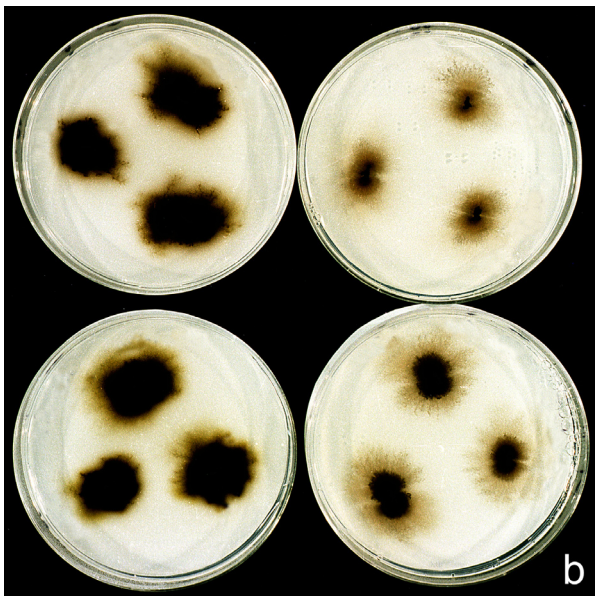
Mowiol 4-98

Tab. 10d: Wachstumsradien [cm] und Organismendichte (*) der schwarzen Pilze auf 2 und 5 %igen Mowiol 4-98 – Festmedien mit und ohne zusätzliche Mineralsalze nach ISO 846 (1997). Die Inkubationszeit betrug sechs Wochen bei 18 ^{O}C.

Mikroorganismen	2 % Mowiol 4-98 [cm]	2 % Mowiol 4-98 + Mineralsalze [cm]	5 % Mowiol 4-98 [cm]	5 % Mowiol 4-98 + Mineralsalze [cm]
A. pullulans	2,8 ***	2,6 ***	2,9 ***	2,6 ***
Coniosporium sp.	2,5 **	2,4 **	2,5 **	2,4 **
E. jeanselmei	2,3 **	1,9 **	2,4 **	2,0 **
E. moniliae	2,5 **	2,4 **	2,5 **	2,5 **
H. dematioides	2,2 **	2,0 **	2,2 **	2,0 **
Phaeotheca sp.	2,6 **	2,4 ***	2,6 **	2,3 ***
S. petricola	2,2 ***	2,0 ***	2,3 ***	2,0 ***
T. abietis	3,1 ***	2,2 **	3,1 ***	2,7 **
A 5	2,0 **	1,9 **	2,0 **	1,9 **
B 3	1,9 ***	1,9 **	2,1 ***	2,2 **
C 4	1,6 **	1,4 **	1,6 **	1,3 **
D 2 a	2,2 **	2,0 **	2,3 **	2,0 **
D 3	1,9 **	1,7 **	2,0 **	1,7 **
D 4	1,5 **	1,2 **	1,5 **	1,3 **
D 6	1,7 **	1,5 **	1,8 **	1,5 **
D 17	1,9 **	1,7 **	1,8 **	1,7 **
Ø Wachstumsradien	2,18	1,95	2,23	2,00

Legende siehe Tab. 10a





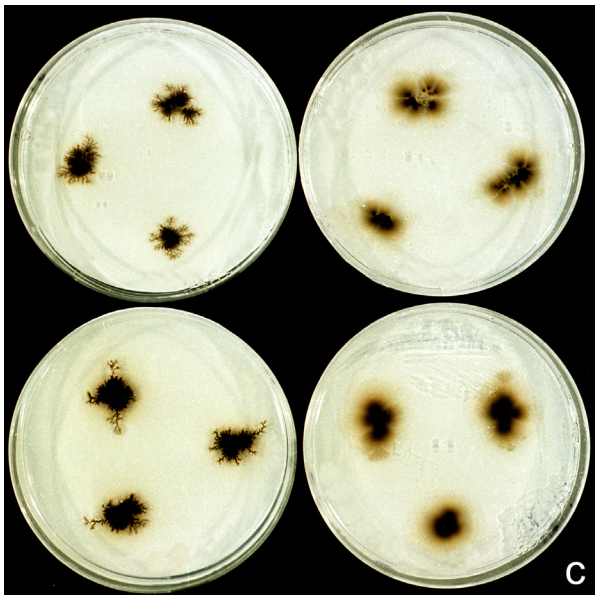


Abb. 11: Einfluß von 2 und 5 %iger Mowiol 4-98 - Konzentration und zusätzlichen Mineralsalzen (MS) auf das Wachstum der Mikroorganismen nach sechswöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C. (a) *E. jeanselmei*, (b) *T. abietis* und (c) B 3.

2 %	2 % MS
5 %	5 % MS

Das intensivste Wachstum schwarzer Pilze wurde auf Mowiol 4-98 - Festmedien nachgewiesen (Tab. 10d). Die Organismen wuchsen in großen Wachstumsradien mit vergleichsweise hoher Organismendichte, beispielhaft durch *E. jeanselmei* (Abb. 11a), *T. abietis* (Abb. 11b) und B 3 (Abb. 11c) dargestellt. Auf Mowiol-Medien ohne zusätzliche Mineralsalze wuchsen viele Organismen in größeren Wachstumsradien und z.T. mit höherer Organismendichte als mit zusätzlichen Mineralsalzen. Tendenziell wurde festgestellt, daß durch zusätzliche Mineralsalze in Mowiol 4-98 – Festmedien das Wachstum der schwarzen Pilze gehemmt wird. Dies wird exemplarisch durch *E. jeanselmei* und *T. abietis* (Abb. 11a und b) veranschaulicht. Eine erhöhte Polymerkonzentration wirkte bei *E. jeanselmei* (Abb. 11a) und B 3 (Abb. 11c) wachstumsfördernd.

Auch bei *A. pullulans*, *E. moniliae*, *S. petricola*, *T. abietis* (Abb. 11b), D 2a, D 3, D 4 und D 6 wurde durch die höhere Polymerkonzentration das Wachstum z.T. intensiviert. Bei *Phaeotheca* sp., C 4 und D 17 wurde hingegen durch höhere Mowiol 4-98 – Konzentrationen im Medium eine Wachstumshemmung beobachtet. Im Durchschnitt ist das Wachstum auf den Polymermedien mit einer 5 %igen Mowiol 4-98 – Konzentrationen ähnlich den bei 2 %iger Polymerkonzentration. Außerdem dokumentieren diese Ergebnisse, daß das Wachstum der schwarzen Pilze insgesamt auf Mowiol 4-98 – Festmedien durch zusätzliche Mineralsalze in den Polymermedien geringer war als ohne.

Paraloid B-72

Tab. 10e: Wachstumsradien [cm] und Organismendichte (*) der schwarzen Pilze auf 2 und 5 %igen Paraloid B-72 – Festmedien mit und ohne zusätzliche Mineralsalze nach ISO 846 (1997). Die Inkubationszeit betrug sechs Wochen bei 18 ^{O}C.

Mikroorganismen	**2 % Paraloid B-72 [cm]**	**2 % Paraloid B-72 + Mineralsalze [cm]**	**5 % Paraloid B-72 [cm]**	**5 % Paraloid B-72 + Mineralsalze [cm]**
A. pullulans	0,8	0,8	0,8	0,8
Coniosporium sp.	1,0	1,1	1,0	1,1
E. jeanselmei	0,9	1,0	0,9	1,1
E. moniliae	0,7	0,7	0,7	0,6
H. dematioides	0,6	0,6	0,6	0,6
Phaeotheca sp.	0,6	0,6	0,6	0,6
S. petricola	0,7	0,8	0,8	0,8
T. abietis	1,1	1,1	1,1	1,1
A 5	0,5	0,5	0,5	0,5
B 3	1,1	1,1	1,1	1,1
C 4	0,4	0,4	0,4	0,4
D 2 a	0,4	0,4	0,4	0,4
D 3	0,5	0,6	0,5	0,5
D 4	0,6	0,5	0,6	0,6
D 6	0,7	0,6	0,5	0,6
D 17	0,6	0,6	0,6	0,6
Ø Wachstumsradien	0,70	0,71	0,70	0,71

Legende siehe Tab. 10a

Die schwarzen Pilze wuchsen auf Paraloid B-72 - Festmedien in sehr kleinen Wachstumsradien (Tab. 10e). Im Vergleich zu den vorher erwähnten Ergebnissen wies das Wachstum der schwarzen Pilze auf Paraloid B-72 – Festmedien unterschiedlicher Konzentrationen überraschend ähnliche Intensitäten auf. Somit wurde nachgewiesen, daß die Polymerkonzentration und zusätzliche Mineralsalze keinen Einfluß auf die Wachstumsintensität der schwarzen Pilze auf Paraloid B-72 haben. Das intensivste Wachstum auf Paraloid B-72 wurde durch *T. abietis* und B 3 beobachtet. Diese Organismen wuchsen aber auf allen Polymermedien besonders gut.

Primal AC 33 und Primal AC 35

Tab. 10f: Wachstumsradien [cm] und Organismendichte (*) der schwarzen Pilze auf 2 und 5 %igen Primal AC 33 – Festmedien mit und ohne zusätzliche Mineralsalze nach ISO 846 (1997). Die Inkubationszeit betrug sechs Wochen bei 18 ^{O}C.

Mikroorganismen	**2 % Primal AC 33 [cm]**	**2 % Primal AC 33 + Mineralsalze [cm]**	**5 % Primal AC 33 [cm]**	**5 % Primal AC 33 + Mineralsalze [cm]**
A. pullulans	1,6	1,6	1,6	1,6
Coniosporium sp.	1,3	1,3	1,3	1,3
E. jeanselmei	1,4	1,4	1,4	1,4
E. moniliae	1,3	1,3	1,3	1,3
H. dematioides	1,2	1,2	1,2	1,2
Phaeotheca sp.	1,2	1,2	1,3	1,2
S. petricola	1,1	1,1	1,1	1,1
T. abietis	1,2	1,3	1,2	0,9
A 5	1,1	1,3	1,3	1,3
B 3	1,4	1,4	1,1	1,4
C 4	0,8 *	0,8	0,8 *	0,8
D 2 a	1,1 *	1,1	1,1 *	1,1
D 3	1,0	0,9	1,0	0,9
D 4	0,8	0,7	0,8	0,7
D 6	0,8 *	0,8	0,8 *	0,8
D 17	0,8	0,8	0,8	0,8
Ø Wachstumsradien	1,14	1,14	1,15	1,11

Legende siehe Tab. 10a

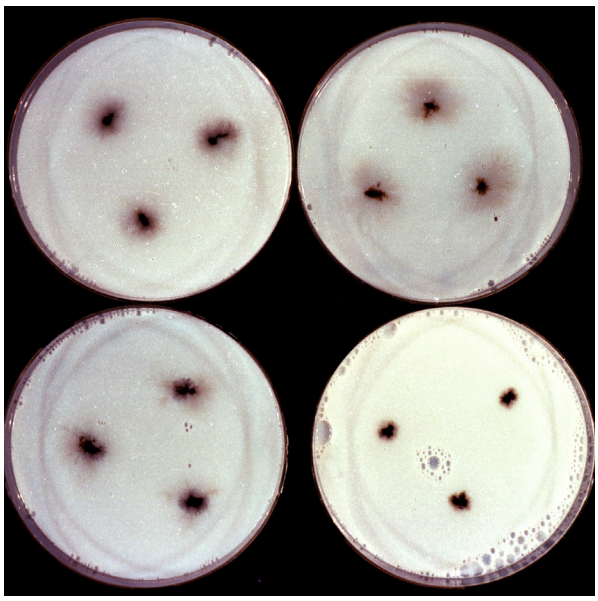


Abb. 12: Einfluß von 2 und 5 %iger Primal AC 33 - Konzentration und zusätzlichen Mineralsalzen (MS) auf das Wachstum von *T. abietis* nach sechswöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C.

2 %	2 % MS
5 %	5 % MS

Tab. 10g: Wachstumsradien [cm] und Organismendichte (*) der schwarzen Pilze auf 2 und 5 %igen Primal AC 35 – Festmedien mit und ohne zusätzliche Mineralsalze nach ISO 846 (1997). Die Inkubationszeit betrug sechs Wochen bei 18 ^{O}C.

Mikroorganismen	**2 % Primal AC 35 [cm]**	**2 % Primal AC 35 + Mineralsalze [cm]**	**5 % Primal AC 35 [cm]**	**5 % Primal AC 35 + Mineralsalze [cm]**
A. pullulans	1,7	1,7	1,7	1,7
Coniosporium sp.	1,4	1,4	1,4	1,4
E. jeanselmei	1,6	1,5	1,6	1,5
E. moniliae	1,4	1,4	1,4	1,4
H. dematioides	1,3	1,3	1,3	1,3
Phaeotheca sp.	1,3	1,3	1,4	1,4
S. petricola	1,3	1,3	1,3	1,3
T. abietis	1,9	1,7	1,9	1,6
A 5	1,2	1,2	1,2	1,2
B 3	1,5	1,4	1,5	1,5
C 4	0,9	0,9	0,9	0,9
D 2 a	1,2	1,1	1,2	1,2
D 3	1,1	1,1	1,1	1,0
D 4	0,9	0,8	0,8	0,8
D 6	1,0	0,9	1,0	1,0
D 17	0,9	0,9	0,9	0,9
Ø Wachstumsradien	1,29	1,24	1,29	1,26

Legende siehe Tab. 10a

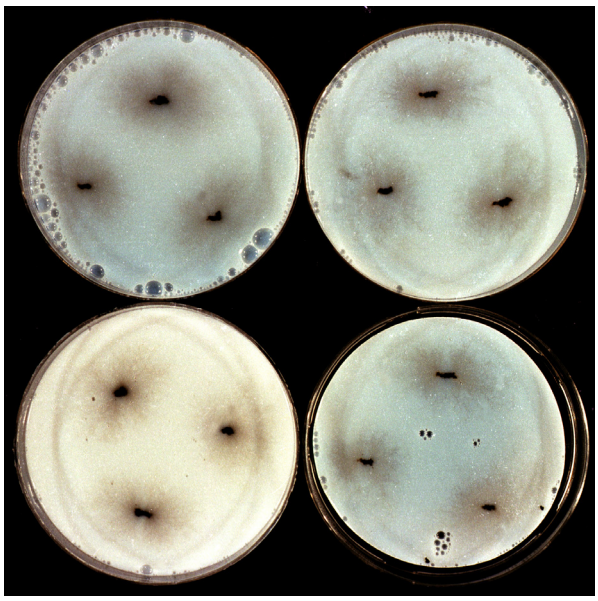


Abb. 13: Einfluß von 2 und 5 %iger Primal AC 35 - Konzentration und zusätzlichen Mineralsalzen (MS) auf das Wachstum von *T. abietis* nach sechswöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C.

2 %	2 % MS
5 %	5 % MS

Das Wachstum der schwarzen Pilze auf **Primal AC 33** - Festmedien (Tab. 10f) war insgesamt etwas geringer als auf **Primal AC 35** (Tab. 10g), beispielhaft dargestellt durch *T. abietis* (Abb. 12 und 13). Das Wachstum dieser Organismen (Tab. 4) war auf Primal-Dispersionen (Tab. 10f und g) intensiver als auf Paraloid B-72 (Tab. 10e), aber geringer als auf Mowiol 4-98 (Tab. 10d), Mowilith DM 5 (Tab. 10b) und Mowilith 20 (Tab. 10c). Anhand der durchschnittlichen Wachstumsradien wird deutlich, daß das Wachstum der Organismen (Tab. 4) auf Primal AC 33 – (Tab. 10 f) und Primal AC 35 – Festmedien (Tab. 10g) durch zusätzliche Mineralsalze und höhere Polymerkonzentration nur unbedeutend beeinflußt wird. Dagegen wirkte auf *T. abietis* eine Kombination von zusätzlichen Mineralsalzen und höherer Polymerkonzentration eher wachstumshemmend (Abb. 12 und 13, Tab. 10g und f). Das intensivste Wachstum wurde durch *A. pullulans* auf beiden Primal-Dispersionen beobachtet, wobei auch bei diesen schwarzen Pilzen keine Einflußnahme der Polymerkonzentration und zusätzlicher Mineralsalze auf das Wachstum nachzuweisen waren (Tab. 10e und f). Auch das Wachstum von *Coniosporium* sp., *E. moniliae*, *H. dematioides*, *S. petricola* und D 17 auf Primal AC 33 - und Primal AC 35 – Festmedien wurde durch Mineralsalze und Polymerkonzentration nicht beeinflußt, ebenso wie das Wachstum von *E. jeanselmei* auf Primal AC 33 und A 5 auf Primal AC 35.

3.2. Einfluß des Polymers, der Polymerkonzentration und zusätzlicher Mineralsalze auf die Wuchsform der schwarzen Pilze

Auf Grund der vorliegenden Ergebnisse über das gute mikrobielle Wachstum der schwarzen Pilze auf synthetischen Polymermedien (Absch. 3.1.2.4.) und der dabei beobachteten außergewöhnlichen Wuchsformen wurden weitere Untersuchungen durchgeführt (Absch. 2.6.4.). Hierdurch wurde die Beeinflussung der Wuchsform der schwarzen Pilze durch das Polymer, die Polymerkonzentration und zusätzlicher Mineralsalze nachgewiesen. Anhand einer Auswahl wird dies mit *S. petricola* (Abb. 14-20) und *T. abietis* (Abb. 21-26) verdeutlicht.

S. petricola

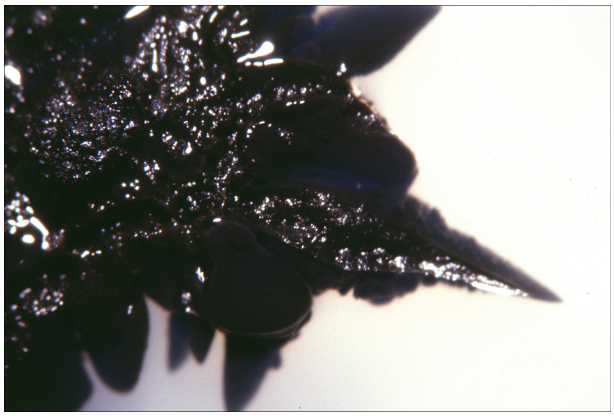


Abb. 14: Wachstum von *S. petricola* auf 2 %igen Glucose - Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) nach sechswöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C (5:1).

Abb. 15: Wachstum von *S. petricola* auf 2 %igen Mowilith DM 5 - Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) nach sechswöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C (5:1).

Abb. 16: Intensives Wachstum von *S. petricola* auf 2 %igen Mowilith 20 - Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) nach sechswöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C (5:1).

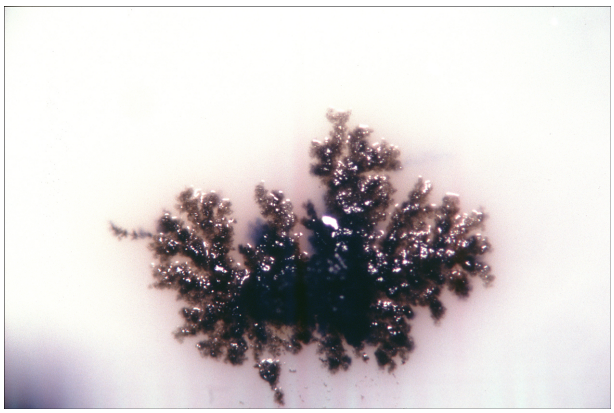


Abb. 17: Wachstum von *S. petricola* auf 2 %igen Primal AC 33 - Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) nach sechswöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C (10:1).

Der Vergleich des Wachstums von *S. petricola* auf verschiedenen Polymermedien und dem Glucosemedium verdeutlichen die Unterschiede in der Wuchsform (Abb. 14-20). *S. petricola* wuchs auf dem Glucosemedium in starker Intensität, sehr kompakt und auffallend tief ins Medium (Abb. 14). In ähnlicher Weise wurde diese Wuchsform auch auf Mowilith 20 – Festmedien dokumentiert, wobei ein sehr intensives Wachstum mit hoher Organismendichte, zentrisch mit wenig Mycelbildung in den Randbereichen (Abb. 16) nachgewiesen wurde. Hierbei fiel ein besonders starkes Oberflächenwachstum auf. Auf Mowilith DM 5 wuchs *S. petricola* (Abb. 15) im angeimpften Bereich mit hoher Organismendichte und sehr kompakt, und bildete in Randbereichen noch ein dichtes hyphales Geflecht mit diffusen Wachstumszonen. Hierbei wurde das insgesamt sehr intensive Wachstum dieser schwarzen Pilze auf Mowilith DM 5 deutlich. Durch diese offensichtlichen Unterschiede von *S. petricola* auf den beiden Mowilithmedien (Abb. 15 und 16) wird eine substratspezifische Wuchsform auf Polyvinylacetat, dem Hauptbestandteil dieser synthetischen Polymere, ausgeschlossen. Auf Primal AC 33 wuchs *S. petricola* im angeimpften Bereich mit hoher Organismendichte, wobei zusätzlich hyphales Wachstum ins umliegende Polymermedium beobachtet wurde (Abb. 17). Dabei wird eine substratspezifizische Wuchsform von *S. petricola* auf Primal AC 33 deutlich, die in dieser Art auf keinem anderen Polymer nachzuweisen war.

Abb. 18: Wachstum von *S. petricola* auf 2 %igen Mowiol 4-98 - Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) nach sechswöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C (10:1).

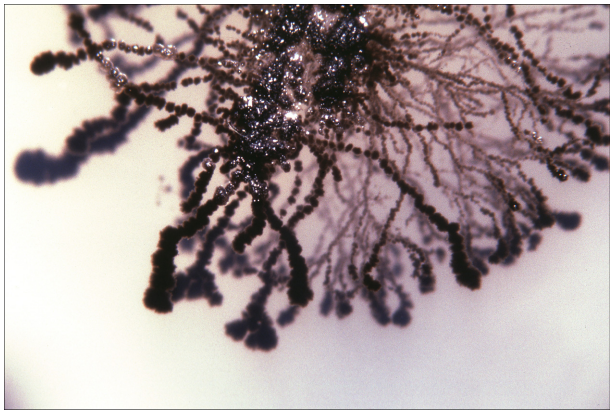


Abb. 19: Wachstum von *S. petricola* auf 2 %igen Mowiol 4-98 - Festmedien nach sechswöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C (5:1).

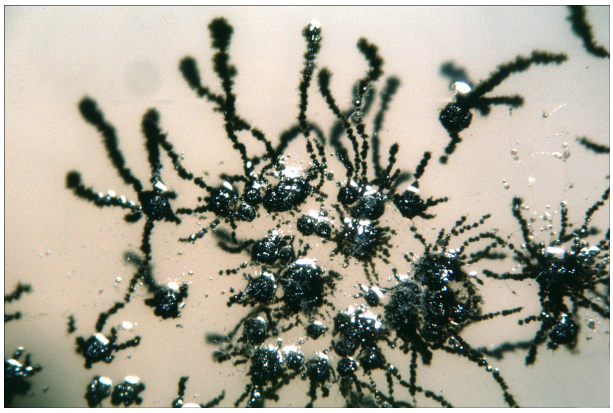


Abb. 20: Wachstum von *S. petricola* auf 5 %igen Mowiol 4-98 - Festmedien nach sechswöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C (5:1).

Ein deutlich anderes Kolonieverhalten wurde von *S. petricola* auf dem Mowiol 4-98 – Festmedium (Abb. 18-20) beobachtet. Auf diesem Polymer wurden Mikrokolonien entlang von Laufhyphen nachgewiesen, die so auf keinem anderen eingesetzten Polymermedium auftraten. Diese Wuchsform ist substratspezifisch für Mowiol 4-98 und wurde auch bei höherer Polymerkonzentration und auch ohne zusätzliche Mineralsalze beobachtet. Der Einfluß zusätzlicher Mineralsalze auf die Wuchsform von *S. petricola* wird exemplarisch mit Mowiol 4-98 dargestellt. Bei *S. petricola* bewirkten die zusätzlichen Mineralsalze eine Intensivierung des mikrokolonialen Wachstums, wobei am Ende der Laufhyphen besonders intensives Wachstum beobachtet wurde (Abb. 18). Auch eine Einflußnahme der Polymerkonzentration auf die Wuchsform dieser Organismen wurde nachgewiesen. Sie wuchsen auf dem 5 %igem Mowiol 4-98 – Fest-medium (Abb. 20) in vielen kleinen Kolonien, während auf einem 2 %igem Mowiol 4-98 - Festmedium (Abb. 19) weniger Kolonien ausgebildet wurden, wobei die Laufhyphen länger waren als auf den höher prozentigen Mowiolfestmedien.

T. abietis

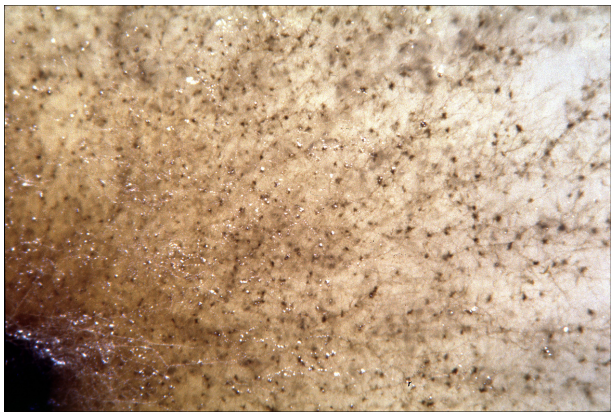


Abb. 21: Wachstum von *T. abietis* auf 5 %igen Klucel E - Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) nach sechswöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C (5:1).

Abb. 22: Wachstum von *T. abietis* auf 5 %igen Mowilith DM 5 - Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) nach sechswöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C (5:1).

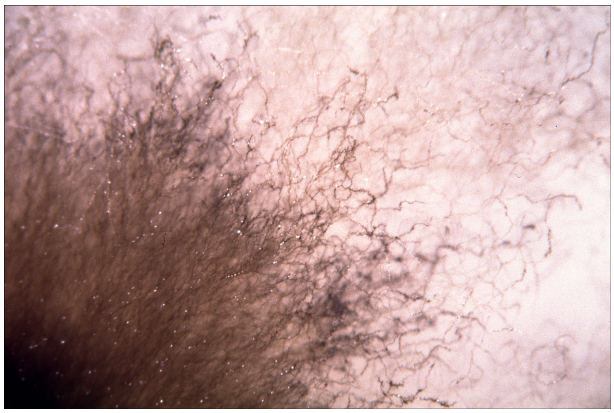


Abb. 23: Wachstum von *T. abietis* auf 5 %igen Mowiol 4-98 - Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) nach sechswöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C (5:1).

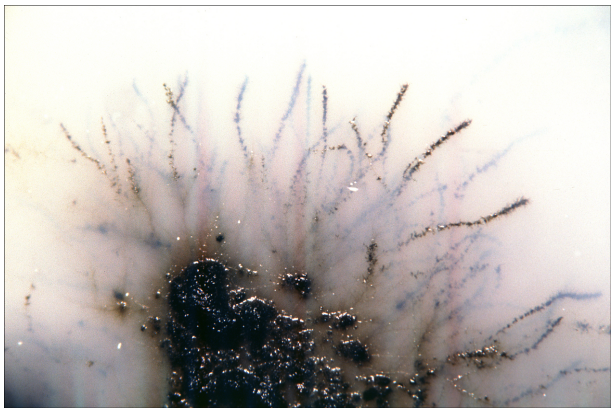


Abb. 24: Wachstum von *T. abietis* auf 5 %igen Primal AC 33 - Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) nach sechswöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C (5:1).

Anhand von verschiedenen 5 %igen Polymermedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) werden die charakteristischen Unterschiede des mikrobiellen Wachstums von *T. abietis* verdeutlicht (Abb. 21-26). Auf 5 %igen Klucel E – Festmedien (Abb. 21) wuchs *T. abietis* mit starker Mycelbildung, sehr breitflächiger und verzweigter Hyphenausbildung. Ein noch dichteres Hyphengeflecht als auf Klucel E wurde durch *T. abietis* auf Mowilith DM 5 (Abb. 22) beobachtet. Er wuchs sehr intensiv mit einer starken Mycelbildung, in hoher Organismendichte und mit diffusen Wachstumszonen. Das intensivste Wachstum wurde von *T. abietis* auf Mowiol 4-98 – Festmedien nachgewiesen. Dieser schwarze Pilz bildete auf diesem Polymermedium ein dichtes Hyphengeflecht aus, von dem nur Randbereiche dargestellt sind (Abb. 23). Hierbei wurden ähnlich diffuse Wachstumszonen wie auf Mowilith DM 5 (Abb. 22) nachgewiesenen. Hingegen auf 5 %igem Primal AC 33 – Festmedium wurde durch *T. abietis* zentralisiertes Wachstum mit Mycelbildung im Randbereich beobachtet (beispielhaft durch Abb. 24 dargestellt). Die Ausbildung des Hyphengeflechts war weitestgehend nicht so intensiv wie auf Mowiol 4-98 und Mowilith DM 5.

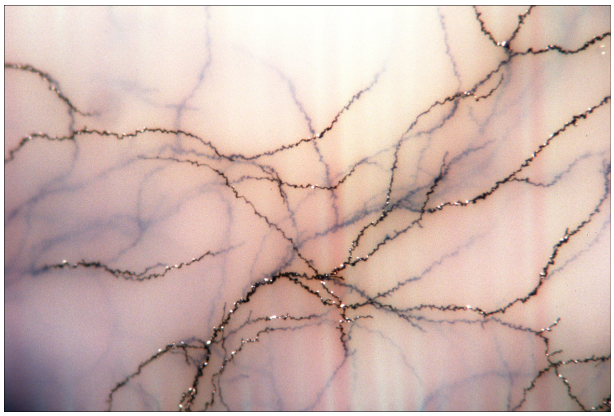


Abb. 25: Wachstum von *T. abietis* auf 2 %igen Primal AC 33 - Festmedien nach sechswöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C (10:1).

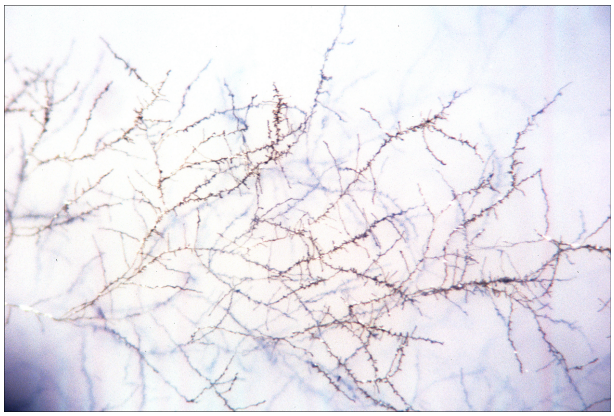


Abb. 26: Wachstum von *T. abietis* auf 2 %igen Primal AC 35 - Festmedien nach sechswöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C (10:1).

Die Unterschiede in der Wuchsform der schwarzen Pilze auf Primal AC 33 und Primal AC 35 werden exemplarisch mit *T. abietis* dargestellt (Abb. 25 und 26). Auf Primal AC 35 bildete *T. abietis* ein intensives Hyphengeflecht aus, daß durch feine Hyphenausbildung und auffallend starker Verzweigung charakterisiert war. Im Vergleich hierzu wurde auf Primal AC 33 ein insgesamt geringeres Hyphenwachstum beobachtet, wobei der Durchmesser der Hyphenstränge deutlich stärker war als auf Primal AC 35. Durch die Ergebnisse wird deutlich, wie groß die Einflußnahme des Polymermediums, der Polymerkonzentration und der zusätzlichen Mineralsalze auf die Wuchsform der schwarzen Pilze ist.

3.3. Vergleich der Abbaubarkeit unterschiedlich formulierter synthetischer Polymere

3.3.1. Ergebnisse der chemischen Analysen von synthetischen Polymeren

Die chemischen Analysen ergaben, daß in den synthetischen Polymeren eine Reihe von chemischen Verbindungen enthalten sind. Neben Hauptbestandteilen und Zusätzen (Additive) wurden Nebenprodukte ("Restmonomer") des Herstellungsprozesses (z. B. unverbrauchte Ausgangsmaterialien) nachgewiesen. Dabei erweisen sich einige Verbindungen als günstig für einen mikrobiellen Angriff, während anderen wiederum eine biozidische Wirkung zugeordnet wird (Formaldehyd, Chlor-isothiazolin und Methyl-isothiazolin). Durch die unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen und strukturellen Eigenschaften (Molekulargewicht, Partikelgröße und Wassergehalt) der synthetischen Polymere wird das mikrobielle Wachstum beeinflußt.

3.3.1.1. Chemische Zusammensetzung der synthetischen Polymere

Die Hauptbestandteile der synthetischen Polymere (Tab. 1) sind in der folgenden Tabelle 11 zusammengefaßt.

Tab. 11: Chemische Zusammensetzung der synthetischen Polymere sowie entsprechende Herstellerangaben.

Polymere	chemische Analyse	Herstellerangaben
Klucel E	Hydroxypropylcellulose, Polyethylenoxid	Hydroxypropylcellulose, Polyethylenoxid
Mowilith DM 5	Vinylacetat : Butylacrylat (70: 30)	Vinylacetat, Acrylsäureester
Mowilith 20	Vinylacetat	Vinylacetat
Mowiol 4-98	Vinylalkohol	Vinylalkohol
Paraloid B-72	Methylmethacrylat, Ethylacrylat	Acrylatesterpolymerisat
Primal AC 33	Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Phthalat	Acrylpolymer 45-48 %, Restmonomer ≤ 0,1 %, Ammoniak 0,2 % max., Formaldehyd 0,05 % max., Wasser 52-55%
Primal AC 35	Methylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Phthalat	Acrylpolymer 47 %, Restmonomer 0,3 %, Ammoniak 0,1 % max., Wasser 53 %

In einigen Polymeren wurden neben den Hauptbestandteilen noch weitere Bestandteile nachgewiesen. So wurde festgestellt, daß die Dispersion Mowilith DM 5 neben Vinylacetat aus 30 % Butylacrylat besteht. In Paraloid B-72 wurden neben Methylmethacrylat auch Ethylacrylat ermittelt. Während in Primal AC 33 Methylmethacrylat und Ethylacrylat nachgewiesen wurde, enthält Primal AC 35 Methylmethacrylat und 2-Ethylhexylacrylat. Außerdem wurde festgestellt, daß in beiden Primal-Typen Phthalat enthalten ist.

Tab. 12: In den Dispersionen Mowilith DM 5, Primal AC 33 und Primal AC 35 nachgewiesene chemische Verbindungen. Die Konzentrationsangaben erfolgen in [ppm] und prozentualem Anteil an der Gesamtkonzentration [%].

Monomere	Mowilith DM 5		Primal AC 33		Primal AC 35	
	[ppm]	[%]	[ppm]	[%]	[ppm]	[%]
Acetaldehyd	1473	41,4	77	3,7	148	10,9
Aceton	6	0,2	137	6,6	5	0,4
n-Butanol	436	12,2	6	0,3	303	22,4
Butylacrylat	71	2,0	7	0,3	67	5,0
Ethanol	10	0,3	570	27,6	13	1,0
Ethylacetat	36	1,0	2	0,1	1	0,1
2-Ethylacrylat	7	0,2	42	2,0	7	0,5
2-Ethylhexanol	110	3,1	147	7,1	12	0,9
Methylacetat	4	0,1	630	30,5	505	37,3
4-Methyl-Pentanon	201	5,6	201	9,7	201	14,9
i-Propanol	3	0,1	-	-	-	-
n-Propanol	3	0,1	-	-	-	-
Vinylacetat	1200	33,7	247	12,0	91	6,7
Summe	3560		2066		1353	

In Mowilith DM 5 ist die insgesamt höchste Konzentration an chemischen Verbindungen enthalten (3560 ppm, Tab.12). Hiervon entfielen 33,7 % auf Vinylacetat, 41,4 % auf Acetaldehyd und 12,2 % auf n-Butanol. Ferner wurden in geringen Mengen Butylacrylat (2 %), Ethylacetat (1 %), 2-Ethylhexanol (3,1 %) und 4-Methyl-Pentanon (5,6 %) ermittelt, die auch in ähnlichen Konzentrationen in beiden Primaltypen nachgewiesen wurden. Insgesamt wurde in Primal AC 33 (2066 ppm) im Vergleich zu Primal AC 35 (1353 ppm) eine höhere Konzentration an chemischen Verbindungen nachgewiesen. Dabei wurden Methylacetat und 4-Methyl-Pentanon in beiden Primaltypen in ähnlicher Konzentration ermittelt. Die höhere Konzentration an chemischen Verbindungen sind in Primal AC 35 im Vergleich zu Primal AC 33 auf Acetaldehyd, n-Butanol sowie Butylacrylat zurückzuführen. In Primal AC 33 waren dagegen 2-Ethylacrylat, 2-Ethylhexanol und Vinylacetat in höheren Konzentrationen nachzuweisen. Sehr auffällig waren die in Primal AC 33 nachgewiesenen Konzentrationen an Aceton (137 ppm) und Ethanol (570 ppm), welche in den anderen beiden Dispersionen nur in sehr geringen Konzentrationen nachgewiesen wurden.

3.3.1.2. Nachweis von chemischen Zusätzen und biostatisch wirksamen Bestandteilen in synthetischen Polymeren

Tab. 13: Nachweis von chemischen Zusätzen und biostatisch wirksamen Bestandteilen in synthetischen Polymeren sowie entsprechende Herstellerangaben

		Klucel E		Mowilith DM 5		Mowiltih 20		Mowiol 4-98		Paraloid B-72		Primal AC 33		Primal AC 35	
		Analyse	Hersteller	Analyse	Hersteller	Analyse	Hersteller	Analyse	Hersteller	Analyse	Hersteller	Analyse	Hersteller	Analyse	Hersteller
Zusätze	Cellulose	+ #	+	-		n.b.		-		n.b.		-		-	
	Polyvinylalkohol	-		+		n.b.		+ #	+	n.b.		+		+	
	Sulfat	-		+		n.b.		-		n.b.		+		+	
Molekulargewicht	Lösung in THF [%]	97,5		100		100		8,54		100		96,7		92,6	
	Molekulargewicht [Da]	66 000	80 000	73 000		17 000		n.m.		86 000		239 000		9000	
Additive	Formaldehyd [ppm]	3		24		1		3		1		44	max. 500	1	
	Chlor-isothiazolin [ppm]	n.b.		-		n.b.		n.b.		n.b.		-		-	
	Methyl-isothiazolin [ppm]	n.b.		0,14		n.b.		n.b.		n.b.		-		9,89	
Partikelgröße [µm]		n.m.		0,40	0,20 - 0,40	n.m.		n.m.		n.m.		0,41		0,33	
Wassergehalt [%]		n.b.		7,50		n.b.		n.b.		n.b.		6,2		5,6	
löslich in		Wasser		Wasser		LM		Wasser		LM		Wasser		Wasser	

n.b. = nicht bestimmt	+ = nachgewiesen	n.m. = nicht meßbar	- = nicht nachgewiesen
# = laut Hersteller bekanntes Zusatzmittel	LM = Lösungsmittel	THF = Tetrahydrofuran	

Es wurden Untersuchungen durchgeführt, die Cellulose, Polyvinylalkohol oder Sulfat, häufig in Dispersionen enthaltene Zusätze, als Bestandteile nachweisen. Während Cellulose nur in Klucel E enthalten ist (Tab. 13), wurden Polyvinylalkohol und Sulfat in Mowilith DM 5, Primal AC 33 und Primal AC 35 nachgewiesen. In Mowiol 4-98 wurde Polyvinylalkohol nachgewiesen, wobei es sich um den Hauptbestandteil handelt. Mit Ausnahme von Mowiol 4-98 konnten alle eingesetzten Polymere in ausreichender Konzentration in THF gelöst werden um die Molekulargewichte zu bestimmen (Tab.

13). Primal AC 33 besitzt im Vergleich zu den meisten synthetischen Polymeren ein sehr hohes Molekulargewicht (Tab. 13). Dagegen sind die von Mowilith 20 und Primal AC 35 extrem niedrig. Für Klucel E wurde ein Molekulargewicht von 66 000 Da ermittelt, während der Hersteller es mit 80 000 Da angibt. In Primal AC 33 ist die höchste Konzentration (44 ppm) an Formaldehyd enthalten (Tab. 13). Aber auch in Mowilith DM 5 wurde eine Konzentration von 24 ppm an Formaldehyd nachgewiesen. Die anderen Polymere enthielten kaum Formaldehyd. Während in Primal AC 35 die 10fache Konzentration von Methyl-isothiazolin als in Mowilith DM 5 nachgewiesen wurde, enthält Primal AC 33 dieses Additiv nicht. Chlor-isothiazolin wurde in keiner Dispersion nachgewiesen. Die ermittelten Partikelgrößen (Tab. 13) von Mowilith DM 5 und Primal AC 33 waren fast identisch, während die von Primal AC 35 etwas kleiner war. Der Wassergehalt in Primal AC 35 - Filmen war geringer als der in Filmen aus Primal AC 33 und Mowilith DM 5.

3.3.2. Wachstum und cellulolytische Aktivität der Mikroorganismen auf Klucel E und Cellulose

3.3.2.1. Das Wachstum der Mikroorganismen auf Klucel E – und Cellulose - Festmedien

Aufgrund der Tatsache, daß der relativ leichte Abbau von Cellulose bekannt ist, wird vermutet, daß Cellulosederivate ebensogut als Nährstoffquelle genutzt werden können. Um dies zu überprüfen, wurden Nährmedien mit Cellulose oder Klucel E als Nährstoffquelle mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) hergestellt und mit Mikroorganismen (Tab. 3) beimpft. Ausgewählte, repräsentative Ergebnisse der Untersuchungen sind in Abbildung 27 dargestellt. Anhand der Wachstumsradien wurde eindeutig nachgewiesen, daß das mikrobielle Wachstum auf Cellulose (Abb. 27 unten) wesentlich intensiver ist, als auf Klucel E (Abb. 27 oben). Der in Abbildung 27 sichtbare Wachstumsunterschied von *A. niger*, *P. aurantiogriseum* und *T. longibrachiatum* auf Cellulose und Klucel E spiegelt das Ergebnis wieder. Sowohl größere Wachstumsradien, höhere Organismendichte als auch intensivere Mycelbildung waren auf Cellulosemedien zu beobachten. Dabei war das typisch flächige Wachstum von *A. niger*, *P. aurantiogriseum* und *T. longibrachiatum* über das Medium zu erkennen.

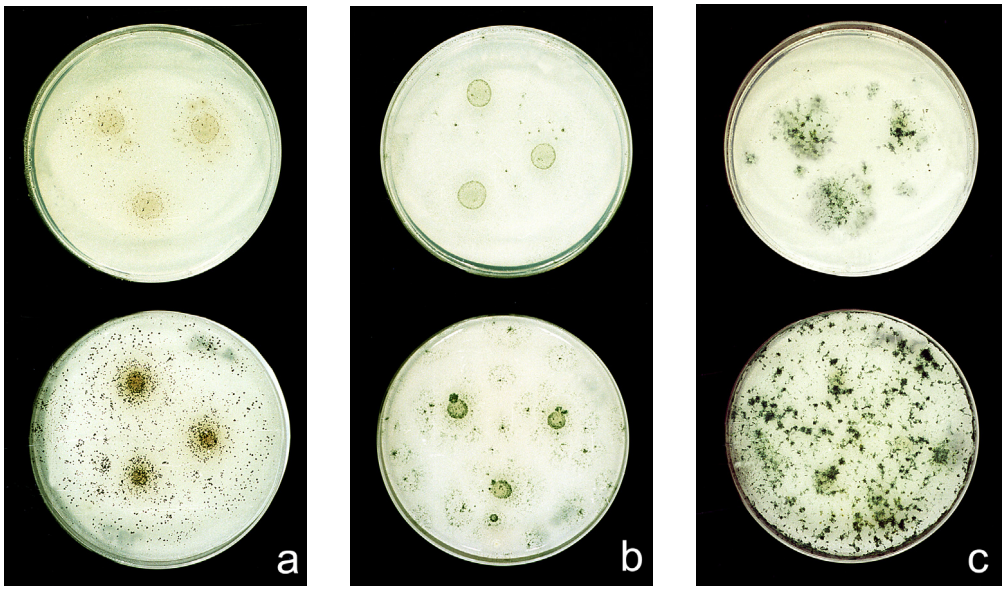


Abb. 27: Wachstum der Mikroorganismen auf 2 %igem Klucel E (oben) und 2 %igem Cellulose (unten) – Festmedium mit zusätzlichen Mineralsalzen (nach ISO 846, 1997) nach dreiwöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C. (a) *A. niger*, (b) *P. aurantiogriseum*, (c) *T. longibrachiatum*.

3.3.2.2. Cellulolytische Aktivität der Mikroorganismen bei Wachstum auf Klucel E

Mittels der Methode nach Rautela und Cowling (1966) wurde cellulolytische Aktivität der Organismen bei Wachstum auf Klucel E nachgewiesen (Tab. 14). Die cellulolytische Aktivität der Pilze war auf Klucel E intensiver als durch die Bakterien und Hefen. Es wurde beobachtet, daß die cellulolytische Aktivität der meisten Mikroorganismen nach 14 Tagen noch vergleichsweise gering war, sie aber zwischen dem 21. und dem 35. Versuchstag stetig zunahm. Während von allen eingesetzten Organismen das Bakterium *R. fascians* die geringste cellulolytische Aktivität aufwies, wurde bei *P. chrysogenum* und *T. longibrachiatum* eine besonders hohe cellulolytische Aktivität nachgewiesen.

Tab. 14: Cellulolytische Aktivität der Mikroorganismen bei Wachstum auf 0,25 %igen Klucel E - Festmedien über insgesamt 35 Versuchstage bei 18 ^{O}C,

angegeben als optische Änderung des Mediums in mm (Depth of clearing).

Mikroorganismen	Depth of clearing [mm]			
	14 Tage	21 Tage	28 Tage	35 Tage
A. niger	2	3	4	5
A. versicolor	2	4	5	6
C. herbarum	2	3	4	5
C. sphaerospermum	2	3	4	4
E. album	2	3	5	6
P. aurantiogriseum	3	4	4	6
P. chrysogenum	4	6	6	7
T. longibrachiatum	5	7	8	8
D. hansenii	1	3	4	4
R. mucilaginosa	1	2	3	4
B. licheniformis	1	2	3	4
B. subtilis	1	2	3	5
R. fascians	1	1	2	2

3.3.2.3. Cellulolytische Aktivität der Mikroorganismen bei Wachstum auf Cellulose

Mittels der Cellulose-Azure-Methode (Smith, 1977) wurde die unterschiedlich ausgeprägte cellulolytische Aktivität der Mikroorganismen (Tab. 3) auf Cellulose nachgewiesen. Das Wachstum von *P. chrysogenum* (Abb. 28h) und *T. longibrachiatum* (Abb. 28i) auf dem Cellulose-Azure-Medium führte bereits nach einwöchiger Versuchsdauer zu einer deutlichen Verbreiterung der dunkelvioletten Farbschicht, was auf eine hohe cellulolytische Aktivität der Mikroorganismen hinweist. Nach einer weiteren Versuchswoche wurde durch diese Pilze so viel Cellulose verwertet, daß der dadurch frei gewordene Azurfarbstoff durch das gesamte Medium diffundierte und dieses vollständig dunkelviolett färbte. Auch *A. versicolor* (Abb. 28c), *E. album* (Abb. 28f), *P. aurantiogriseum* (Abb. 28g) und *B. subtilis* (Abb. 28m) verwerteten nach zweiwöchiger Versuchsdauer so viel Cellulose, daß der freiwerdende Farbstoff deutliche Farbänderungen der Medien bewirkte. Im Gegensatz dazu verwerteten *A. niger* (Abb. 28b), *C. herbarum* (Abb. 28d), *C. sphaerospermum* (Abb. 28e) und *D. hansenii* (Abb. 28j) erst innerhalb der dritten Versuchswoche soviel Cellulose, daß Farbänderungen der Medien nachzuweisen waren. Diese waren auch deutlich geringer als bei den oben genannten. Eine sehr geringe Celluloseverwertung wurde bei *R. mucilaginosa* (Abb. 28k), *B. licheniformis* (Abb. 28l) und *R. fascians* (Abb. 28n) festgestellt.

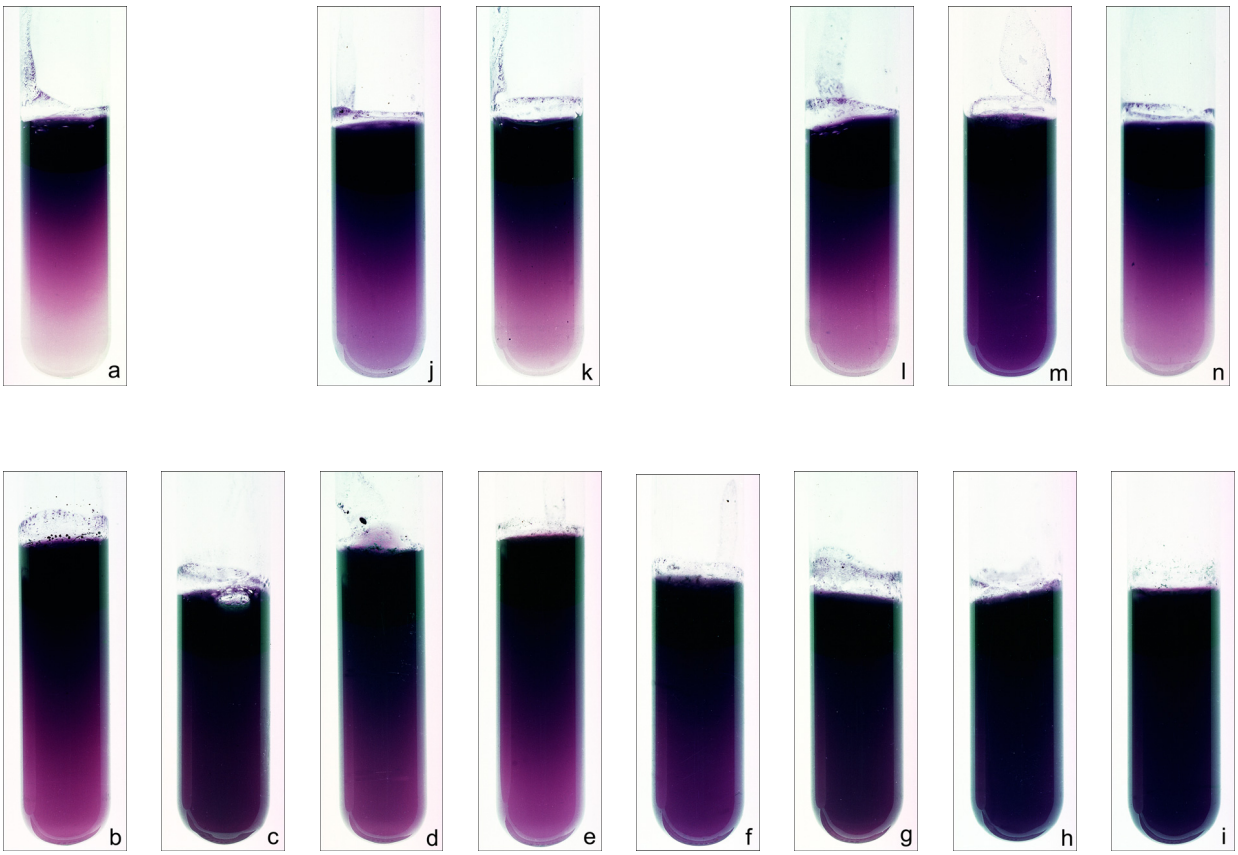


Abb. 28: Cellulolytische Aktivität der Pilze auf Cellulose-Azure-Medium, erkennbar an der Intensität der Farbänderungen des Mediums im Vergleich zur unbeimpften Kontrolle (a). (b) *A. niger*, (c) *A. versicolor*, (d) *C. herbarum*, (e) *C. sphaerospermum*, (f) *E. album*, (g) *P. aurantiogriseum*, (h) *P. chrysogenum*, (i) *T. longibrachiatum,* (j) *D. hansenii*, (k) *R. mucilaginosa*, (l) *B. licheniformis*, (m) *B. subtilis*, (n) *R. fascians*. Die Inkubationszeit betrug 6 Wochen bei 18 ^{O}C.

3.3.3. Wachstum der Mikroorganismen auf Mowiol 4-88 und Mowiol 4-98

Mowiol kann in verschiedenen Produkttypen vom Hersteller bezogen werden, die sich in ihren Zusammensetzungen unterscheiden (Absch. 2.2.). In dieser Arbeit wurde hauptsächlich Mowiol 4-98 in den Untersuchungen eingesetzt, da es überwiegend in der Denkmalpflege Verwendung findet. Um mögliche Unterschiede in der Intensität des mikrobiellen Abbaus zwischen verschiedenen Mowiol-Typen herauszustellen, wurde das mikrobielle Wachstum auf Mowiol 4-98 (vollhydrolysiert) mit dem auf Mowiol 4-88 (teilhydrolysiert) verglichen, das vom Hersteller für derartige Anwendungen empfohlen wird. Dies wurde zum einen auf Festmedien und zum anderen mittels Respirationsmessungen überprüft.

Wachstumsvergleich der Mikroorganismen auf Mowiol – Festmedien

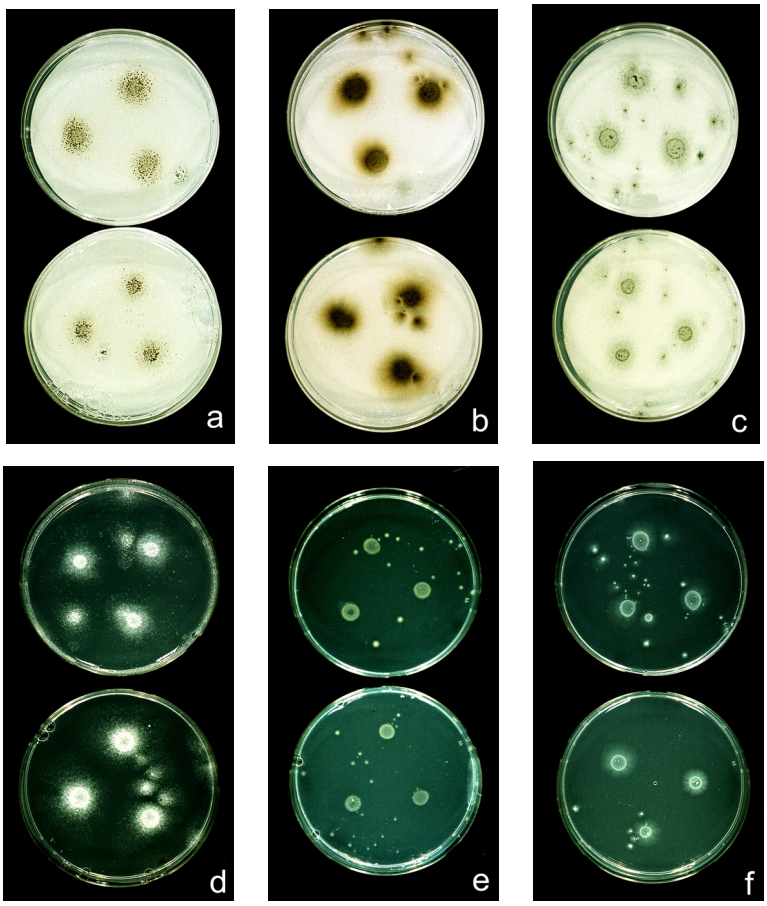


Abb. 29: Wachstum der verschiedenen Mikroorganismen auf.2 %igen Mowiol 4-88 - Festmedien (oben) und 2 %igen Mowiol 4-98 - Festmedien (unten) mit Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) nach dreiwöchiger Inkubation bei 18 ^{O}C. (a) *A. niger*, (b) *C. sphaerospermum*, (c) *P. aurantiogriseum*, (d) *E. album*, (e) *R. mucilaginosa*, (f) *B. licheniformis*.

Bezüglich der Intensität des mikrobiellen Wachstums waren keine eindeutigen Unterschiede auf den beiden Mowiol-Typen nachzuweisen. Ein auf beiden Festmedien vergleichbares Wachstum wurde durch *D. hansenii*, *R. mucilaginosa* (Abb. 29e) und *B. licheniformis* (Abb. 29f) beobachtet. Ein etwas intensiveres Wachstum auf Mowiol 4-88 im Vergleich zu Mowiol 4-98 wurde bei *A. niger* (Abb. 29a), *A. versicolor*, *P. aurantiogriseum* (Abb. 29c), *P. chrysogenum* und *B. subtilis* festgestellt. Dagegen wurde bei *C. sphaerospermum* (Abb. 29b), *C. herbarum*, *E. album* (Abb. 29d), *T. longibrachiatum* und *R. fascians* ein etwas stärkeres Wachstum auf Mowiol 4-98 nachgewiesen. Hinsichtlich der Mycelbildung oder Koloniebildung unterschieden sich die Organismen auf den verschiedenen Medien nicht.

Respirationsmessungen

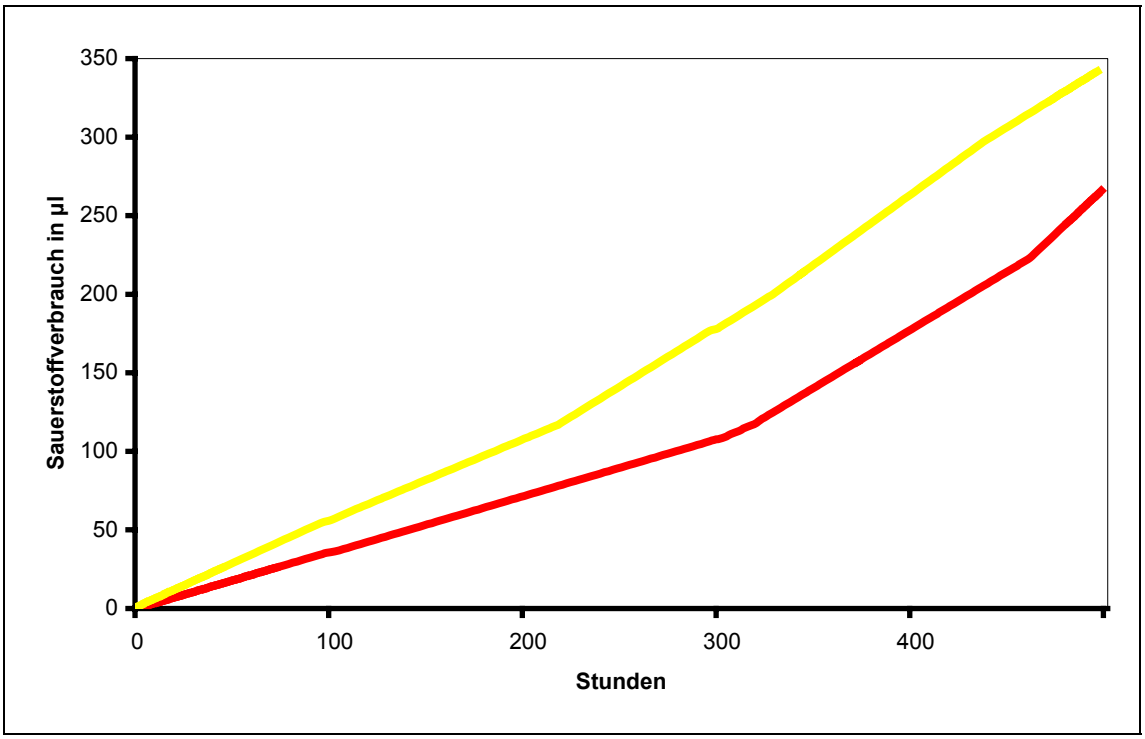


Abb. 30: Verlauf der Respiration von *A. niger* in 2 %igen Mowiol 4-88 ( ) und Mowiol 4-98 - Flüssigmedien ( ) mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997). Dargestellt als µl Sauerstoffverbrauch, über 499 Stunden bei 25 ^{O}C.

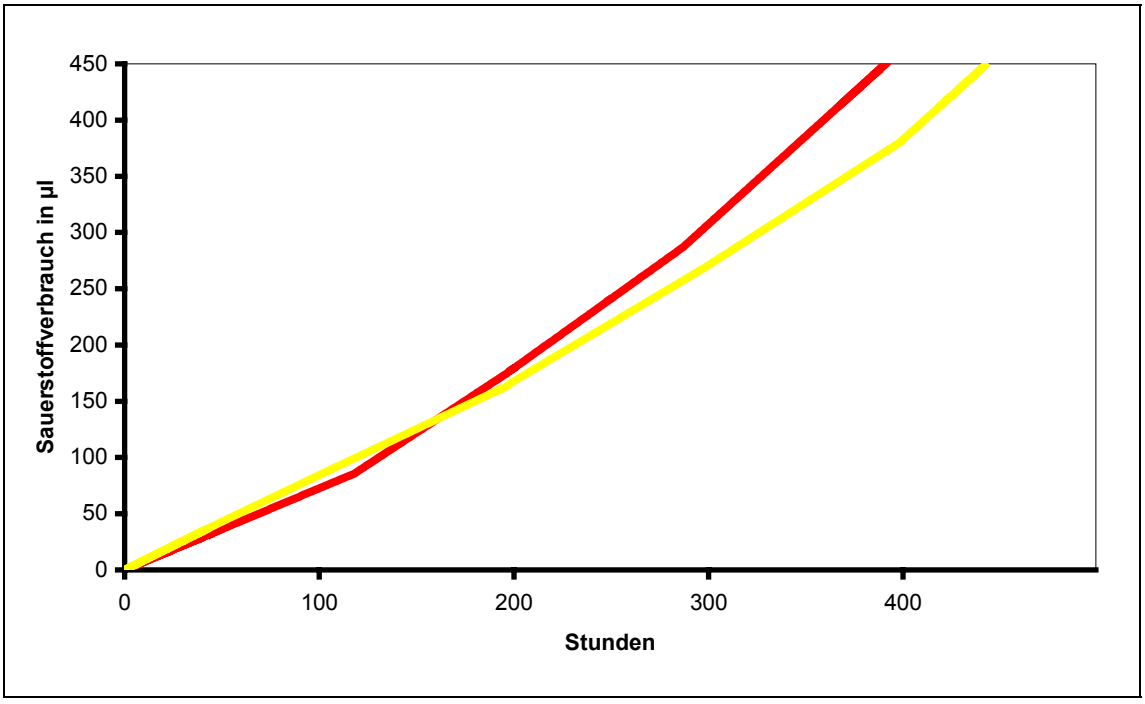


Abb. 31: Verlauf der Respiration von *C. sphaerospermum* in 2 %igen Mowiol 4-88 ( ) und Mowiol 4-98 - Flüssigmedien ( ) mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997). Dargestellt als µl Sauerstoffverbrauch, über 499 Stunden bei 25 ^{O}C.

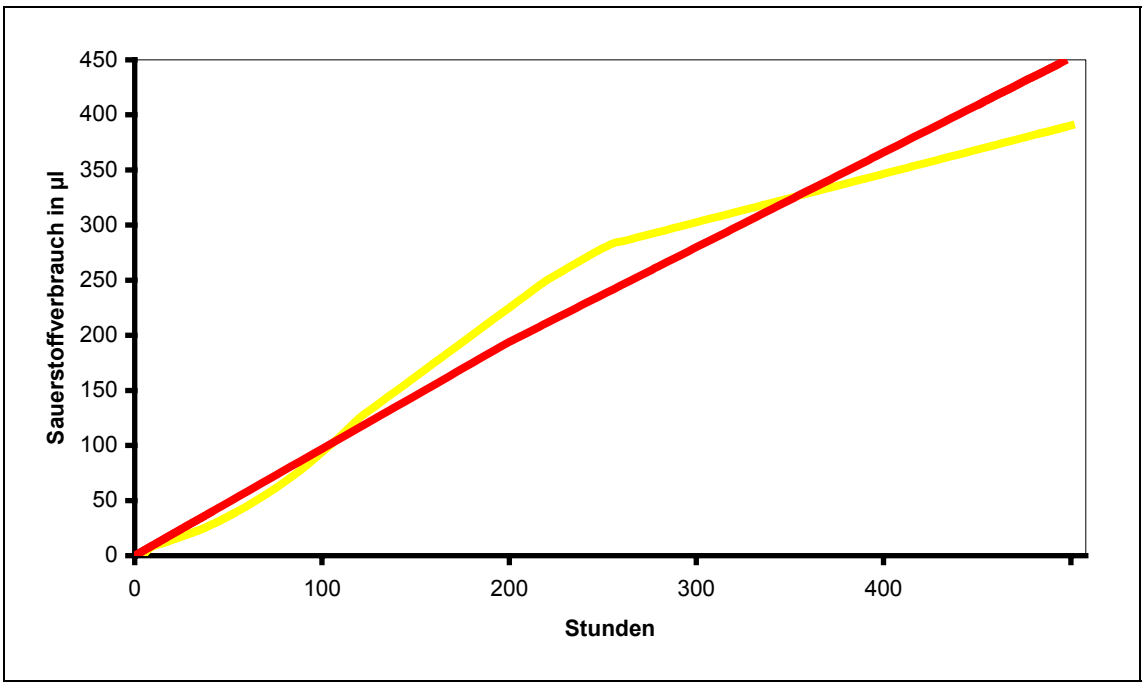


Abb. 32: Verlauf der Respiration von *D. hansenii* in 2 %igen Mowiol 4-88 ( ) und Mowiol 4-98 - Flüssigmedien ( ) mit zusätzlichen Mineralsalzen ISO 846 (1997). Dargestellt als µl Sauerstoffverbrauch, über 499 Stunden bei 25 ^{O}C.

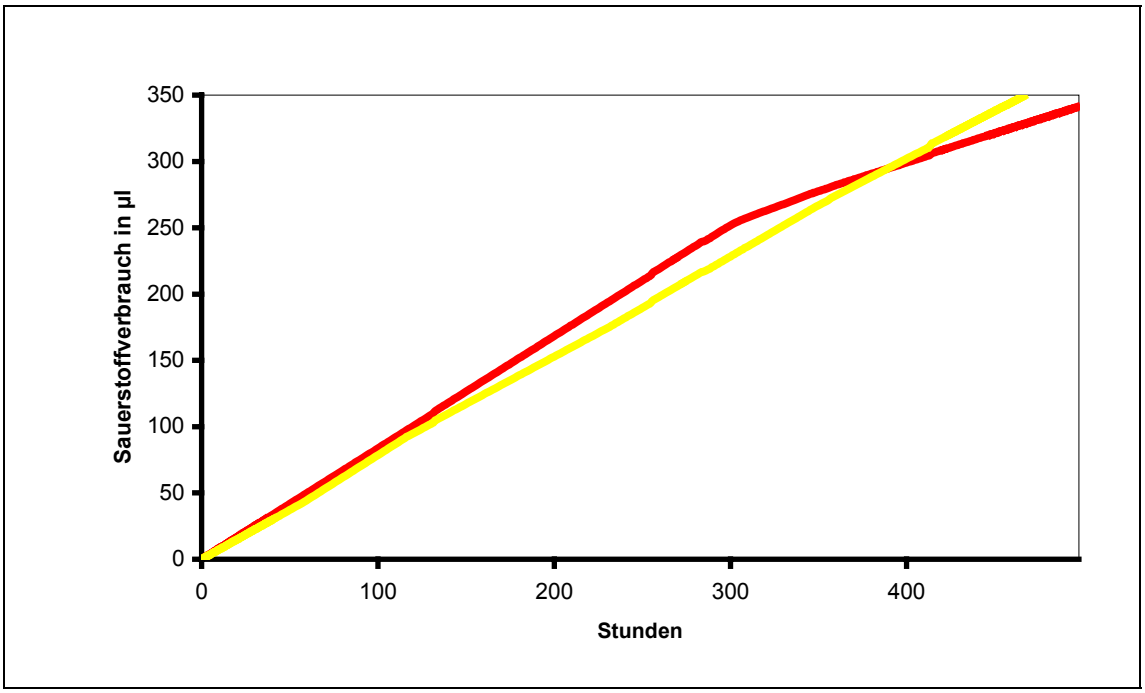


Abb.33: Verlauf der Respiration von *B. licheniformis* in 2 %igen Mowiol 4-88 ( ) und Mowiol 4-98 - Flüssigmedien ( ) mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997). Dargestellt als µl Sauerstoffverbrauch, über 499 Stunden bei 25 ^{O}C.

Höhere Respirationsraten bei Wachstum in Mowiol 4-98 – Flüssigmedien wurden bei *C. sphaerospermum* (Abb. 31), *C. herbarum*, *T. longibrachiatum*, *D. hansenii* (Abb. 32), *R. fascians* und *R. mucilaginosa* festgestellt. Hingegen wiesen *A. niger* (Abb. 30), *A. versicolor*, *P. aurantiogriseum*, *P. chrysogenum*, *B. licheniformis* (Abb. 33) und *B. subtilis* wiederum höhere Atmungsaktivitäten in Mowiol 4-88 auf. Durch die ausgewogene Verteilung der Atmungsaktivitäten in beiden Mowiol-Typen kann mittels dieser Untersuchungen nachgewiesen werden, daß beide Substrate in annähernd gleicher Intensität von den Organismen als Nährstoffquelle genutzt werden können. Auffallend ist, daß die Organismen mit intensiverem Wachstum auf einem Mowiol - Festmedium in diesem auch die höheren Respirationsraten aufweisen, d.h. es kann eine "leichte" Substratspezifität postuliert werden.

3.3.3.1. Mikrobieller Abbau von Polyvinylalkohol aus Mowiol 4-98

Mowiol 4-98 ist ein Produkt, das laut Herstellerangaben aus Polyvinylalkohol (PVA) besteht. Um festzustellen, ob die Mikroorganismen dabei den im Produkt als Hauptbestandteil enthalten Polyvinylalkohol als Nahrungsgrundlage nutzen oder nur die enthaltenen Zusätze, wurde der Abbau von Polyvinylalkohol aus Mowiol 4-98 mittels des Finley-Tests untersucht. Ergänzend wurde die Einflußnahme zusätzlicher Mineralsalze auf den PVA-Abbau ermittelt. Der prozentuale mikrobielle Abbau des Polyvinylalkohols aus Mowiol 4-98 wurde in Tab. 15 zusammengefaßt.

Tab. 15: Prozentualer Abbau [%] von dem in Mowiol 4-98 enthaltenen Anteil an Polyvinylalkohol durch Mikroorganismen über 56 Tage. Das Medium enthielt 0,1 %ig Mowiol 4-98 und teilweise zusätzliche Mineralsalze nach ISO 846 (1997). Die Inkubation erfolgte bei 28 ^{O}C auf einem Schüttler.

Mikroorganismen	Prozentualer Abbau [%] von Polyvinylalkohol nach Tagen															
	7 Tage		14 Tage		21 Tage		28 Tage		35 Tage		42 Tage		49 Tage		56 Tage	
	M	MM	M	MM	M	MM	M	MM	M	MM	M	MM	M	MM	M	MM
A. niger	4	7	11	16	15	20	17	21	19	23	20	24	20	24	21	25
A. versicolor	2	3	7	12	11	16	15	19	15	19	15	20	16	21	19	22
C. herbarum	2	4	9	12	12	18	16	22	20	23	20	24	21	25	22	26
C. sphaerospermum	2	2	8	13	12	16	16	20	19	22	22	26	22	26	23	27
E. album	2	2	2	4	5	9	8	12	10	15	13	17	14	19	16	20
P. aurantiogriseum	3	5	9	14	15	16	15	18	16	20	17	22	17	22	19	24
P. chrysogenum	2	2	7	12	12	17	15	19	15	19	18	20	18	21	19	23
T. longibrachiatum	1	1	3	5	8	12	11	14	14	16	15	18	15	18	16	19
D. hansenii	2	4	4	9	7	14	13	18	15	19	17	20	17	21	17	21
R. mucilaginosa	3	5	7	11	9	14	15	19	15	19	15	20	15	20	15	20
B. licheniformis	1	2	3	6	8	12	8	13	9	13	10	14	11	15	11	15
B. subtilis	1	2	2	4	4	7	5	8	9	12	11	14	12	16	12	16
R. fascians	0	0	0	1	1	3	3	5	4	7	4	8	5	8	7	10

M = Mowiol 4-98, MM = Mowiol 4-98 mit zusätzlichen Mineralsalzen.

Durch Quantifizierung des PVA-Gehaltes im Mowiol 4-98-Medium mittels des Finley-Tests wurde gezeigt, daß dieser durch mikrobielles Wachstum reduziert wurde. Hierbei wurde eine geringe Intensivierung des mikrobiellen PVA-Abbaus durch zusätzliche Mineralsalze beobachtet. Die deutlichste biologische Eliminierung des Polyvinylalkohols (Tab. 15) wurde durch *C. sphaerospermum* in dem mit zusätzlichen Mineralsalzen versetzten Medium nachgewiesen, d.h. nach 42 Versuchstagen waren 26 % und nach 56 Tagen 27 % des PVA abgebaut. *A. niger* und *C. herbarum* wiesen nach der gesamten Versuchsdauer einen PVA-Abbau von 25 und 26 % im Mowiol 4-98-Medium mit und 21 und 22 % im Medium ohne zusätzlicher Mineralsalze auf. Die anderen in die Untersuchungen einbezogenen Pilze bewirkten im Vergleich dazu durchschnittlich einen Abbau des PVA von 22 bzw. 18 %. Durch das Wachstum von *D. hansenii* wurden bis zu 21 % des PVAs im Mowiol 4-98-Medium mit zusätzlichen Mineralsalzen abgebaut. Die niedrigsten Abbauraten wurden durch *R. fascians* 7 bzw. 10 %) erzielt. Mikrobielles Wachstum wurde in den Mowiol 4-98-Flüssigmedien besonders zu Versuchsende hin durch starke Trübung des Mediums (bei Hefen und Bakterien) oder Mycelbildung (bei Pilzen) festgestellt. Dabei viel auf, daß die meisten Organismen innerhalb der ersten 2 Versuchswochen nur einen geringen Abbau des PVA in Mowiol 4-98 erreichten. Jedoch wurde nach drei bis vier Wochen bei allen Organismen eine deutliche Zunahme der Abbauintensität beobachtet, die nach fünf bis sechs Wochen bei einigen Organismen fast ihr Maximum erreichte.

3.3.4. Wachstum der Mikroorganismen auf Mowilith DM 5 und Mowilith 20

Bei diesen Untersuchungen wurde überprüft, ob die Mikroorganismen bei Wachstum auf Polyvinylacetat eine besonders hohe Konzentration an Esterasen bilden und ausscheiden. Der Nachweis erfolgte mittels Indoxylacetat nach 4-10 Tagen (Absch. 2.10). In einem Vorversuch (hier nicht dargestellt) wurde die Bildung von Esterasen durch Mikroorganismen (Tab. 3) auf Mowilith DM 5 ab dem 3. Tag der Inkubation täglich über insgesamt 14 Tage überprüft. Während bei einigen Mikroorganismen schon nach vier Tagen ein Farbumschlag des Indoxylacetats festgestellt wurde, war dies bei anderen Mikroorganismen erst nach 5-7 Tagen zu beobachten. Aufgrund der gleichen Intensität des Farbumschlags wurde der Inkubationszeitraum für die folgenden Untersuchungen auf 7 Tage festgelegt. Auffallend war, daß das mikrobielle Wachstum auf den synthetischen Polymeren in Verbindung mit dieser speziellen Mediumzusammensetzung, obwohl nur eine geringe Polymerkonzentration (4,5 g/l) eingesetzt wurde, intensiver war, als bei allen bisherigen Untersuchungen. Mittels dieser

Nachweismethode wurde die Bildung von Esterasen von fast allen eingesetzten Organismen bei Wachstum auf den verschiedenen synthetischen Polymermedien nachgewiesen (Tab. 16). Das Auftragen des Indoxylacetats erfolgte auf verschiedene Kolonien, wobei die Koloniegröße der Mikroorganismen hinsichtlich der Farbintensität keine wesentlichen Unterschiede mit sich brachte. Die Polymermedien als solche zeigten keine Farbreaktionen durch das aufgetragene Indoxylacetat.

Tab. 16: Esterasenachweis der Mikroorganismen bei Wachstum auf synthetischen Polymermedien nach 7 tägiger Inkubation bei 18 ^{O}C.

Mikroorganismen	Klucel E	Mowilith DM 5	Mowilith 20	Mowiol 4-98	Paraloid B-72	Primal AC 33	Primal AC 35
A. niger	(+)	++	++	+	(+) *	+	+
A. versicolor	(+)	++	++	+	(+) *	+	+
C. herbarum	(+)	++	++	+	(+) *	+	+
C. sphaerospermum	(+)	++	++	+	(+) *	+	+
E. album	(+)	++	++	++	(+) *	+	+
P. aurantiogriseum	(+)	++	++	+	(+) *	+	+
P. chrysogenum	(+)	++	++	++	(+) *	+	+
T. longibrachiatum	(+)	++	++	++	(+) *	+	+
D. hansenii	(+)	++	++	+	(+) *	+	+
R. mucilaginosa	(+)	++	++	++	(+) *	+	+
B. licheniformis	(+)	++	++	++	(+) *	+	+
B. subtilis	(+)	++	++	+	(+) *	+	-
R. fascians	-*	+*	+*	(+)*	(+)*	(+)*	(+)*

++	dunkelblauer Farbumschlag	-	kein Farbumschlag
+	blauer Farbumschlag	*	schwaches Wachstum
(+)	schwacher blauer Farbumschlag		

Auf Mowilith DM 5 und Mowilith 20 wurde die stärkste Bildung von Esterasen nachgewiesen. Auf Mowiol 4-98, Primal AC 33 und Primal AC 35 wurde auch eine deutliche Bildung von Esterasen nachgewiesen, die aber insgesamt geringer war als auf den beiden Mowilith-Typen. Auf Klucel E und Paraloid B-72 hingegen wurde nur ein schwacher blauer Farbumschlag beobachtet, womit auf diesen Polymermedien die geringste Bildung von Esterasen ermittelt wurde. Auf Paraloid B-72 wurde allerdings ein insgesamt geringes Wachstum der Mikroorganismen beobachtet. Mittels dieser Nachweismethode wurde die Bildung von Esterasen von fast allen eingesetzten Organismen bei Wachstum auf den verschiedenen synthetischen Polymeren nachgewiesen. Die einzigen Ausnahmen waren *B. subtilis* auf Primal AC 35 und *R. fascians* auf Klucel E, durch die keine Esterasebildung nachzuweisen war.

3.4. Hemmung des mikrobiellen Wachstums auf synthetischen Polymeren durch verschiedene Substanzen

Durch die vorangegangenen Untersuchungen wurde erneut nachgewiesen, daß die synthetischen Polymere von den eingesetzten Mikroorganismen angegriffen und als Nährstoffquelle genutzt werden konnten. Dies sollte bei einer Verwendung von synthetischen Polymeren zur Restaurierung und Konservierung von Kulturgütern möglichst vermieden werden.
Durch den Einsatz von Bariumsulfid, Bleioxid, Kupfer(II)sulfat sowie Zinksulfat konnte in Vorversuchen der mikrobielle Angriff auf die synthetischen Polymere in unterschiedlichem Ausmaß vermindert werden (Ergebnisse nicht dargestellt). Es wurde deutlich, daß sowohl Kupfersulfat als auch Zinksulfat im Vergleich zu Bariumsulfid und Bleioxid für weiterführende Untersuchungen geeigneter sind. Entscheidend waren neben der Hemmintensität auch die Verarbeitung in den Medien und eventuelle Gesundheitsrisiken.

3.4.1. Einfluß von verschiedenen Zinksulfatkonzentrationen auf das Wachstum der Mikroorganismen auf synthetischen Polymermedien

Durch Ausmessen der Wachstumsradien und Berechnung der prozentualen Wachstumshemmung (Tab. 17a-f) wurde bewiesen, daß die Zugabe von 0,01 % oder 0,02 % Zinksulfat nur eine sehr geringe Hemmwirkung auf das mikrobielle Wachstum hatte. Das Wachstum der Mikroorganismen auf den jeweiligen Polymermedien wurde durch 0,05 % Zinksulfat in den Polymermedien nur vereinzelt reduziert, durch 0,1 % Zinksulfat deutlich beeinträchtigt (bis zu 21 % Wachstumshemmung) und durch 0,2 % Zinksulfat augenfällig verringert (bis zu 40 %ige Wachstumshemmung). Eine vollständige Hemmung des mikrobiellen Wachstums auf verschiedenen synthetischen Polymermedien wurde durch keine der eingesetzten Zinksulfatkonzentrationen erreicht.
Bezüglich des Wachstums der Mikroorganismen waren eindeutige Parallelen auf den verschiedenen Polymeren zu beobachten. So wurden Organismen mit dem stärksten Wachstum auf allen Polymeren oftmals durch Zinksulfat am deutlichsten beeinträchtigt. Das Wachstum der Hefen und Pilze wurde insgesamt etwas stärker gehemmt, als das der Bakterien. Auffallend war die Wirkung von Zinksulfat auf das Wachstum von *E. album*. Hier wurde selbst bei 0,2 %iger Zinksulfatzugabe nur eine maximale Wachstumshemmung von 30 % erreicht.

Klucel E

Tab. 17a: Einfluß von verschiedenen Zinksulfatkonzentrationen in 2 %igen Klucel E – Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) auf das Wachstum von Mikroorganismen, angegeben in Wachstumsradien [cm] und prozentualer Wachstums-hemmung [%]. Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 ^{O}C.

Mikroorganismen	Zinksulfatkonzentrationen [%]										
	Kontrolle	0,01%		0,02%		0,05%		0,1%		0,2%	
	W [cm]	W [cm]	H [%]	W [cm]	H [%]	W [cm]	H [%]	W [cm]	H [%]	W [cm]	H [%]
A. niger	1,8 *	1,8 *	0	1,8 *	0	1,8 *	0	1,5 *	17	1,1 *	39
A. versicolor	1,8 *	1,8 *	0	1,8 *	0	1,8 *	0	1,5 *	17	1,1 *	39
C. herbarum	1,6	1,6	0	1,6	0	1,6	0	1,4	13	1,0	38
C. sphaersopermum	2,6	2,6	0	2,6	0	2,5	4	2,2	18	1,6	38
E. album	2,0	2,0	0	2,0	0	2,0	0	1,7	15	1,4	30
P. aurantiogriseum	1,7 *	1,7 *	0	1,7 *	0	1,7 *	0	1,5 *	12	1,1 *	35
P. chrysogenum	1,8 *	1,8 *	0	1,8 *	0	1,8 *	0	1,6 *	11	1,2 *	33
T. longibrachiatum	2,2 **	2,2 **	0	2,2 **	0	2,2	0	1,9	14	1,5	32
D. hansenii	1,3 *	1,3 *	0	1,3 *	0	1,3 *	0	1,1 *	17	0,8 *	38
R. mucilaginosa	1,1	1,1	0	1,1	0	1,1	0	1,0	9	0,7	36
B. licheniformis	0,9 *	0,9 *	0	0,9 *	0	0,9 *	0	0,8 *	11	0,6 *	33
B. subtilis	0,6 *	0,6 *	0	0,6 *	0	0,6 *	0	0,5 *	16	0,4 *	33
R. fascians	0,5 *	0,5 *	0	0,5 *	0	0,5 *	0	0,5 *	0	0,3 *	40
alle Organismen ∅	1,5	1,5	0	1,5	0	1,5	0	1,3	13	1,0	36
Pilze ∅	1,9	1,9	0	1,9	0	1,9	1	1,7	15	1,3	36
Hefen ∅	1,2	1,2	0	1,2	0	1,2	0	1,1	13	0,8	37
Bakterien ∅	2,5	2,5	0	2,5	0	2,5	0	0,6	9	0,4	35

*	sehr wenig	Organismen innerhalb der Wachstumsradien	W	Wachstumradien	Grün < 30 % beginnende Wachstumshemmung
**	viele		H	prozentuale Hemmung	Rot >= 30 % deutliche Wachstumshemmung
***	sehr viele		Ø	durchschnittlich	

Das Wachstum der Mikroorganismen auf Klucel E - Festmedien (Tab. 17a) wurde durch Zinksulfat reduziert. Durch 0,05 % Zinksulfat wurde das Wachstum von *C. sphaerospermum* und *T. longibrachiatum* etwas gehemmt (Organismendichte verringert). Mit Ausnahme von *R. fascians* führte die Zugabe von 0,1 % Zinksulfat zu einer Verringerung des mikrobiellen Wachstums der Pilze (15 %), Hefen (13 %) und Bakterien (9 %). Eine Konzentration von 0,2 % Zinksulfat führte zu einer deutlichen Wachstumshemmung der Pilze (36 %), Hefen (37 %) und Bakterien (35 %).

Mowilith DM 5

Tab. 17b: Einfluß von verschiedenen Zinksulfatkonzentrationen in 2 %igen Mowilith DM 5 – Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) auf das Wachstum von Mikroorganismen, angegeben in Wachstumsradien [cm] und prozentualer Wachstumshemmung [%]. Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 ^{O}C.

Mikroorganismen	Zinksulfatkonzentrationen [%]										
	Kontrolle	0,01%		0,02%		0,05%		0,1%		0,2%	
	W [cm]	W [cm]	H [%]	W [cm]	H [%]	W [cm]	H [%]	W [cm]	H [%]	W [cm]	H [%]
A. niger	2,5	2,5	0	2,5	0	2,5	0	2,1	16	1,6	36
A. versicolor	2,2	2,2	0	2,2	0	2,2	0	1,9	14	1,4	36
C. herbarum	2,7 **	2,7 **	0	2,7 **	0	2,7	0	2,2	19	1,7	37
C. sphaersopermum	2,7 ***	2,7 ***	0	2,7 ***	0	2,7	0	2,2	19	1,7	37
E. album	2,4	2,4	0	2,4	0	2,4	0	2,1	13	1,9	21
P. aurantiogriseum	2,7 **	2,7 **	0	2,7 **	0	2,7	0	2,3	15	1,8	33
P. chrysogenum	2,2 **	2,2 **	0	2,2 **	0	2,2	0	1,9	14	1,5	32
T. longibrachiatum	1,7	1,7	0	1,7	0	1,7	0	1,5	12	1,2	29
D. hansenii	1,6	1,6	0	1,6	0	1,6	0	1,4	13	1,1	31
R. mucilaginosa	1,4	1,4	0	1,4	0	1,4	0	1,2	14	1,0	28
B. licheniformis	1,2	1,2	0	1,2	0	1,2	0	1,1	8	0,8	33
B. subtilis	1,2	1,2	0	1,2	0	1,2	0	1,0	17	0,8	33
R. fascians	0,8	0,8	0	0,8	0	0,8	0	0,7	13	0,6	25
alle Organismen ∅	1,9	1,9	0	1,9	0	1,9	0	1,6	14	1,3	32
Pilze ∅	2,4	2,4	0	2,4	0	2,4	0	2,0	15	1,6	33
Hefen ∅	1,5	1,5	0	1,5	0	1,5	0	1,3	14	1,1	30
Bakterien ∅	1,1	1,1	0	1,1	0	1,1	0	0	13	0,7	30

Legende siehe Tab. 17a

Das Wachstum einiger Pilze wurde auf Mowilith DM 5 - Festmedien innerhalb der Wachstumsradien durch eine 0,05 %ige Zinksulfatkonzentration gehemmt (Tab. 17b). Eine deutliche Hemmung des mikrobiellen Wachstums wurde durch die 0,1%ige Zinksulfatkonzentration erreicht (Pilze 15 %, Hefen 14 % und Bakterien 13 % Ø). 0,2 % Zinksulfat in Mowilith DM 5 – Festmedien bewirkte eine weitere Wachstumshemmung der Pilze (33 %), Hefen (30 %) und Bakterien (30 %).

Mowilith 20

Tab. 17c: Einfluß von verschiedenen Zinksulfatkonzentrationen in 2 %igen Mowilith 20 – Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) auf das Wachstum von Mikroorganismen, angegeben in Wachstumsradien [cm] und prozentualer Wachstumshemmung [%]. Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 ^{O}C.

Mikroorganismen	Zinksulfatkonzentrationen [%]										
	Kontrolle	0,01%		0,02%		0,05%		0,1%		0,2%	
	W [cm]	W [cm]	H [%]	W [cm]	H [%]	W [cm]	H [%]	W [cm]	H [%]	W [cm]	H [%]
A. niger	2,2	2,2	0	2,2	0	2,2	0	1,9	14	1,4	36
A. versicolor	2,1 ***	2,1 ***	0	2,1 ***	0	2,1	0	1,8	14	1,4	33
C. herbarum	2,0 **	2,0 **	0	2,0 **	0	2,0	0	1,6	20	1,3	35
C. sphaersopermum	2,7 **	2,7 **	0	2,7 **	0	2,7	0	2,3	15	1,7	37
E. album	2,7 **	2,7 **	0	2,7 **	0	2,7	0	2,5	7	2,0	26
P. aurantiogriseum	2,8 ***	2,8 ***	0	2,8 ***	0	2,8	0	2,3	18	1,9	37
P. chrysogenum	2,2 **	2,2 **	0	2,2 **	0	2,2	0	1,8	18	1,4	36
T. longibrachiatum	0,8 ***	0,8 ***	0	0,8 ***	0	0,8	0	0,7	13	0,6	25
D. hansenii	1,4 **	1,4 **	0	1,4 **	0	1,4	0	1,1	21	0,9	36
R. mucilaginosa	1,3 **	1,3 **	0	1,3 **	0	1,3	0	1,1	15	0,9	31
B. licheniformis	1,3 **	1,3 **	0	1,3 **	0	1,3	0	1,1	15	0,9	31
B. subtilis	1,2	1,2	0	1,2	0	1,2	0	1,0	16	0,8	33
R. fascians	0,9	0,9	0	0,9	0	0,9	0	0,8	11	0,6	33
alle Organismen ∅	1,8	1,8	0	1,8	0	1,8	0	1,6	15	1,2	33
Pilze ∅	2,2	2,2	0	2,2	0	2,2	0	1,9	15	1,5	33
Hefen ∅	1,4	1,4	0	1,4	0	1,4	0	1,1	18	0,9	34
Bakterien ∅	1,1	1,1	0	1,1	0	1,1	0	1,0	14	0,8	32

Legende siehe Tab. 17a

In Mowilith 20 - Festmedien wurde die Organismendichte der Pilze, Hefen und Bakterien durch 0,05 % Zinksulfat innerhalb der gemessenen Wachstumsradien reduziert (Tab. 17c). Eine deutliche Hemmung der Wachstumsintensität der Organismen wurde erst durch 0,1 % Zinksulfat erreicht (Pilze 15 %, Hefen 18 % und Bakterien 14 % Ø). Eine starke Wachstumshemmung wurde durch Zugabe von 0,2 % Zinksulfat auf Mowilith 20 – Festmedien nachgewiesen (Pilze 33 %, Hefen 34 % und Bakterien 32 % Ø).

Mowiol 4-98

Tab. 17d: Einfluß von verschiedenen Zinksulfatkonzentrationen in 2 %igen Mowiol 4-98 – Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) auf das Wachstum von Mikroorganismen, angegeben in Wachstumsradien [cm] und prozentualer Wachstumshemmung [%]. Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 ^{O}C.

Mikroorganismen	Zinksulfatkonzentrationen [%]										
	Kontrolle	0,01%		0,02%		0,05%		0,1%		0,2%	
	W [cm]	W [cm]	H [%]	W [cm]	H [%]	W [cm]	H [%]	W [cm]	H [%]	W [cm]	H [%]
A. niger	2,3 **	2,3 **	0	2,3 **	0	2,3	0	1,9	17	1,5	35
A. versicolor	2,4	2,4	0	2,4	0	2,4	0	2,0	17	1,5	38
C. herbarum	2,6	2,6	0	2,6	0	2,6	0	2,2	15	1,7	35
C. sphaersopermum	2,8	2,8	0	2,8	0	2,8	0	2,3	18	1,8	36
E. album	2,8	2,8	0	2,8	0	2,8	0	2,5	11	2,0	29
P. aurantiogriseum	3,0	3,0	0	3,0	0	3,0	0	2,5	17	2,0	33
P. chrysogenum	2,5	2,5	0	2,5	0	2,5	0	2,1	16	1,8	28
T. longibrachiatum	2,5	2,5	0	2,5	0	2,5	0	2,1	16	1,7	32
D. hansenii	1,8	1,8	0	1,8	0	1,8	0	1,5	17	1,2	33
R. mucilaginosa	1,6	1,6	0	1,6	0	1,6	0	1,3	19	1,0	38
B. licheniformis	1,2	1,2	0	1,2	0	1,2	0	1,0	17	0,8	33
B. subtilis	1,5	1,5	0	1,5	0	1,5	0	1,3	13	1,0	33
R. fascians	0,9	0,9	0	0,9	0	0,9	0	0,8	11	0,6	33
alle Organismen ∅	2,2	2,2	0	2,2	0	2,2	0	1,8	16	1,4	34
Pilze ∅	2,6	2,6	0	2,6	0	2,6	0	2,2	16	1,8	33
Hefen ∅	1,7	1,7	0	1,7	0	1,7	0	1,4	18	1,1	36
Bakterien ∅	1,2	1,2	0	1,2	0	1,2	0	1,0	14	0,8	33

Legende siehe Tab. 17a

Eine Konzentration von 0,05 % Zinksulfat im Mowiol 4-98 - Medium bewirkte bei *A. niger* eine Verringerung der Organismendichte innerhalb der gemessenen Wachstumsradien (Tab. 17d). Erst durch Zugabe von 0,1 % Zinksulfat wurde eine deutlich Hemmung des mikrobiellen Wachstums beobachtet (Pilze 16 %, Hefen 18 % und Bakterien 14 % Ø). Die 0,2 %ige Zinksulfatkonzentration führte zu einer starken Hemmung des mikrobiellen Wachstums (Pilze 33 %, Hefen 36 % und Bakterien 33 % Ø).

Paraloid B-72

Tab. 17e: Einfluß von verschiedenen Zinksulfatkonzentrationen in 2 %igen Paraloid B-72 – Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) auf das Wachstum von Mikroorganismen, angegeben in Wachstumsradien [cm] und prozentualer Wachstumshemmung [%]. Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 ^{O}C.

Mikroorganismen	Zinksulfatkonzentrationen [%]										
	Kontrolle	0,01%		0,02%		0,05%		0,1%		0,2%	
	W [cm]	W [cm]	H [%]	W [cm]	H [%]	W [cm]	H [%]	W [cm]	H [%]	W [cm]	H [%]
A. niger	0,5	0,5	0	0,5	0	0,5	0	0,5	0	0,4	20
A. versicolor	0,6	0,6	0	0,6	0	0,6	0	0,5	17	0,4	33
C. herbarum	1,0 **	1,0 **	0	1,0 **	0	1,0	0	0,8	20	0,7	30
C. sphaersopermum	2,8 **	2,8 **	0	2,8 **	0	2,8	0	2,5	11	1,8	36
E. album	0,6	0,6	0	0,6	0	0,6	0	0,6	0	0,5	17
P. aurantiogriseum	0,7	0,7	0	0,7	0	0,7	0	0,6	14	0,5	29
P. chrysogenum	0,6	0,6	0	0,6	0	0,6	0	0,5	17	0,4	33
T. longibrachiatum	0,6	0,6	0	0,6	0	0,6	0	0,5	17	0,4	33
D. hansenii	0,6	0,6	0	0,6	0	0,6	0	0,5	17	0,4	33
R. mucilaginosa	0,6	0,6	0	0,6	0	0,6	0	0,5	17	0,4	33
B. licheniformis	0,4	0,4	0	0,4	0	0,4	0	0,3	0	0,3	25
B. subtilis	0,4	0,4	0	0,4	0	0,4	0	0,3	0	0,3	25
R. fascians	0,4	0,4	0	0,4	0	0,4	0	0,3	0	0,3	25
alle Organismen ∅	0,8	0,8	0	0,8	0	0,8	0	0,6	10	0,5	29
Pilze ∅	0,9	0,9	0	0,9	0	0,9	0	0,8	12	0,6	29
Hefen ∅	0,6	0,6	0	0,6	0	0,6	0	0,5	17	0,4	33
Bakterien ∅	0,4	0,4	0	0,4	0	0,4	0	0,3	0	0,3	25

Legende siehe Tab. 17a

Eine 0,05 %ige Zinksulfatkonzentration in Paraloid B-72 – Festmedien führte bei *C. herbarum* und *C. sphaerospermum* zu einer geringeren Organismendichte innerhalb der Wachstumsradien (Tab. 17e). Das Wachstum der meisten Pilze und Hefen wurde durch die 0,1 %ige Zinksulfatkonzentration deutlich gehemmt (Pilze 12 %, Hefen 17 % Ø). Die Bakterien hingegen wurden durch die 0,1 %ige Zinksulfatkonzentration in ihrem Wachstum nicht beeinträchtigt. Die 0,2 %ige Zinksulfatkonzentration bewirkte eine deutliche Hemmung des mikrobiellen Wachstums auf Paraloid B-72-Festmedien (Pilze 29 %, Hefen 33 % und Bakterien 25 % Ø).

Primal AC 33

Tab. 17f: Einfluß von verschiedenen Zinksulfatkonzentrationen in 2 %igen Primal AC 33 – Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) auf das Wachstum von Mikroorganismen, angegeben in Wachstumsradien [cm] und prozentualer Wachstumshemmung [%]. Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 ^{O}C.

Mikroorganismen	Zinksulfatkonzentrationen [%]										
	Kontrolle	0,01%		0,02%		0,05%		0,1%		0,2%	
	W [cm]	W [cm]	H [%]	W [cm]	H [%]	W [cm]	H [%]	W [cm]	H [%]	W [cm]	H [%]
A. niger	1,7 **	1,7 **	0	1,7	0	1,7	0	1,4	18	1,1	35
A. versicolor	1,6	1,6	0	1,6	0	1,6	0	1,4	13	1,0	38
C. herbarum	2,2 **	2,2 **	0	2,2	0	2,2	0	1,8	18	1,4	36
C. sphaersopermum	2,1 **	2,1 **	0	2,1	0	2,1	0	1,7	19	1,4	33
E. album	1,6 **	1,6 **	0	1,6	0	1,6	0	1,4	13	1,2	25
P. aurantiogriseum	1,6 **	1,6 **	0	1,6	0	1,6	0	1,4	13	1,0	38
P. chrysogenum	1,3 **	1,3 **	0	1,3	0	1,3	0	1,1	15	0,8	38
T. longibrachiatum	1,3	1,3	0	1,3	0	1,3	0	1,1	15	0,9	31
D. hansenii	1,2 **	1,2 **	0	1,2	0	1,2	0	1,0	17	0,8	33
R. mucilaginosa	1,2 **	1,2 **	0	1,2	0	1,2	0	1,0	17	0,8	33
B. licheniformis	0,9	0,9	0	0,9	0	0,9	0	0,8	11	0,6	33
B. subtilis	0,8	0,8	0	0,8	0	0,8	0	0,7	13	0,5	38
R. fascians	0,5	0,5	0	0,5	0	0,5	0	0,5	0	0,4	20
alle Organismen ∅	1,4	1,4	0	1,4	0	1,4	0	1,1	14	0,9	33
Pilze ∅	1,7	1,7	0	1,7	0	1,7	0	1,3	16	1,1	34
Hefen ∅	1,2	1,2	0	1,2	0	1,2	0	1,0	17	0,8	33
Bakterien ∅	0,7	0,7	0	0,7	0	0,7	0	0,7	8	0,5	30

Legende siehe Tab. 17a

Die 0,02 %ige Zinksulfatkonzentration in Primal AC 33 - Festmedien führte bei einigen Pilzen und Hefen zur Reduzierung der Organismendichte innerhalb der Wachstumsradien (Tab. 17f). Eine deutliche Wachstumshemmung wurde erst durch die 0,1 %ige Zinksulfatkonzentration bewirkt (Pilze 16 %, Hefen 17 % und Bakterien 8 % Ø). Eine starke Hemmung des mikrobiellen Wachstums durch Zinksulfat wurde bei der 0,2 %igen Zinksulfatkonzentration beobachtet (Pilze 34 %, Hefen 33 % und Bakterien 30 % Ø).

3.4.2. Einfluß von Kupfer(II)sulfat, Kupfer(I)chlorid oder Kupfer(II)chlorid in synthetischen Polymeren auf das mikrobielle Wachstum

Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse aus dem Vorversuch (Absch. 3.4.) über die gute mikrobielle Wachstumshemmung von Kupfer(II)sulfat in synthetischen Polymermedien wurden differenziertere Untersuchungen mit Kupfer(II)sulfat (Cu(II)sulfat), Kupfer(I)chlorid (Cu(I)chlorid) und Kupfer(II)chlorid (Cu(II)chlorid) durchgeführt. Anhand der Wachstumsradien wurde eine prozentuale Wachstumshemmung berechnet (Tab. 18a-f). Einzelne Ergebnisse wurden fotografisch dokumentiert und sind in den Abb. 34-37 dargestellt. Eine vollständige Wachstumshemmung wurde durch die hier eingesetzte maximale Kupfersalzkonzentration von 0,2 % nicht erreicht.

Klucel E

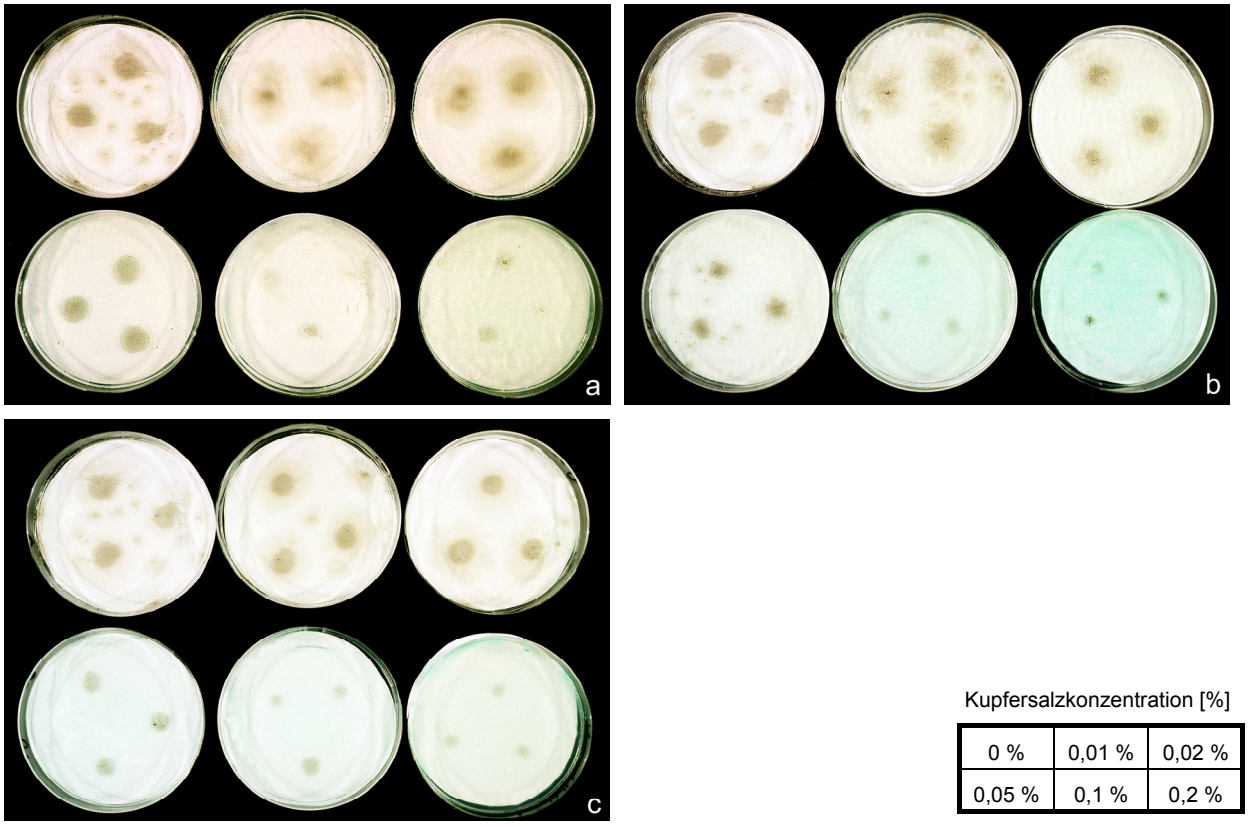


Abb. 34: Einfluß verschiedener Konzentrationen [%] an Kupfer(II)sulfat (a), Kupfer(I)chlorid (b) oder Kupfer(II)chlorid (c) in 2 %igen Klucel E – Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) auf das Wachstum von *C. sphaerospermum*. Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 ^{O}C.

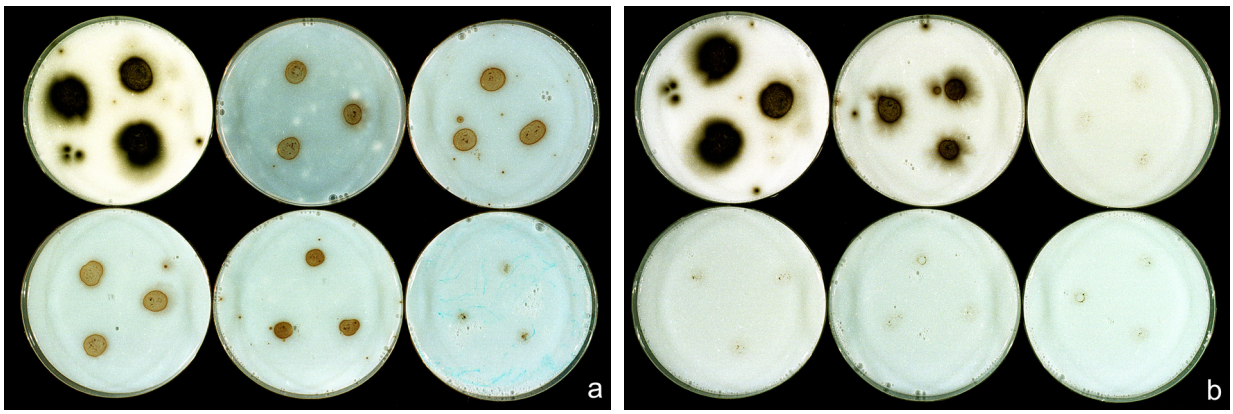
Tab. 18a: Einfluß von 0,01 bis 0,2 % Kupfer(II)sulfat, Kupfer(I)chlorid oder Kupfer(II)chlorid in 2 %igen Klucel E – Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) auf das Wachstum der Mikroorganismen, angegeben in Wachstumsradien [cm] und prozentualer Wachstumshemmung [%]. Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 ^{O}C.

Mikroorganismen	Kupfersalze	Kupfersalzkonzentration [%]										
		Kontrolle	0,01%		0,02 %		0,05 %		0,1 %		0,2 %	
		W [cm]	W [cm]	H [%]	W [cm]	H [%]	W [cm]	H [%]	W [cm]	H [%]	W [cm]	H [%]
A. niger	Cu(II)sulfat	1,8 *	1,8 *	0	1,7 *	6	1,6 *	11	0,9 *	50	0,7 *	61
	Cu(I)chlorid	1,8 *	1,8 *	4	1,7 *	6	1,6 *	11	1,0 *	44	0,7 *	61
	Cu(II)chlorid	1,8 *	1,8 *	0	1,8 *	0	1,5 *	17	1,0 *	44	0,7 *	61
A. versicolor	Cu(II)sulfat	1,8 *	1,8 *	0	1,7 *	6	1,6 *	11	0,4 *	78	0,4 *	78
	Cu(I)chlorid	1,8 *	1,8 *	0	1,7 *	6	1,4 *	22	0,4 *	78	0,4 *	78
	Cu(II)chlorid	1,8 *	1,8 *	0	1,7 *	6	1,5 *	17	0,4 *	78	0,4 *	78
C. herbarum	Cu(II)sulfat	1,6 *	1,6 *	0	1,5 *	6	1,3 *	19	0,6 *	75	0,4 *	75
	Cu(I)chlorid	1,6 *	1,6 *	0	1,5 *	6	1,3 *	19	0,7 *	56	0,4 *	75
	Cu(II)chlorid	1,6 *	1,6 *	0	2,6 *	6	1,3 *	19	0,6 *	75	0,4 *	75
C. sphaersopermum	Cu(II)sulfat	2,6 *	2,6 *	0	2,6 *	0	2,4 *	8	0,8 *	70	0,7 *	73
	Cu(I)chlorid	2,6 *	2,6 *	0	2,6 *	0	2,3 *	12	0,9 *	65	0,6 *	77
	Cu(II)chlorid	2,6 *	2,6 *	0	2,4 *	8	2,2 *	15	0,9 *	65	0,6 *	77
E. album	Cu(II)sulfat	1,9 *	1,9 *	0	1,7 *	11	1,4 *	27	0,4 *	79	0,4 *	79
	Cu(I)chlorid	1,9 *	1,9 *	0	1,8 *	5	1,4 *	27	0,5 *	74	0,5 *	74
	Cu(II)chlorid	1,9 *	1,9 *	0	1,7 *	11	1,2 *	37	0,5 *	74	0,5 *	74
P. aurantiogriseum	Cu(II)sulfat	1,7 *	1,7 *	0	1,5 *	12	1,3 *	23	0,6 *	65	0,5 *	71
	Cu(I)chlorid	1,7 *	1,7 *	0	1,5	12	1,1 *	35	0,8 *	53	0,5 *	71
	Cu(II)chlorid	1,7 *	1,7 *	0	1,6 *	6	1,3 *	23	0,6 *	65	0,5 *	71
P. chrysogenum	Cu(II)sulfat	1,8 *	1,8 *	0	1,6 *	11	1,0 *	44	0,6 *	67	0,4 *	78
	Cu(I)chlorid	1,8 *	1,8 *	0	1,7 *	6	1,0 *	44	0,6 *	67	0,4 *	78
	Cu(II)chlorid	1,8 *	1,8 *	0	1,8 *	0	1,0 *	44	0,6 *	67	0,4 *	78
T. longibrachiatum	Cu(II)sulfat	2,2 **	2,2 **	0	2,1 **	5	1,3 **	41	0,5	77	0,5	77
	Cu(I)chlorid	2,2 **	2,2 **	0	2,1 **	5	1,3 **	41	0,6	73	0,5	77
	Cu(II)chlorid	2,2 **	2,2 **	0	2,1 **	5	1,2 **	45	0,6	73	0,5	77
D. hansenii	Cu(II)sulfat	1,3 *	1,3 *	0	1,1 *	15	0,7 *	46	0,5 *	62	0,5 *	62
	Cu(I)chlorid	1,3 *	1,3 *	0	1,2 *	8	0,6 *,	53	0,5 *	62	0,5 *	62
	Cu(II)chlorid	1,3 *	1,3 *	0	1,2 *	8	0,6 *	53	0,5 *	62	0,5 *	62
R. mucilaginosa	Cu(II)sulfat	1,1 *	1,1 *	0	1,0 *	9	0,6 *	44	0,3 *	56	0,4*	64
	Cu(I)chlorid	1,1 *	1,1 *	0	1,1 *	0	0,6 *	44	0,4 *	56	0,4 *	64
	Cu(II)chlorid	1,1 *	1,1 *	0	1,0 *	9	0,7 *	36	0,3 *	56	0,4 *	64
B. licheniformis	Cu(II)sulfat	0,9 *	0,9 *	0	0,8 *	11	0,6 *	33	0,5 *	44	0,5 *	44
	Cu(I)chlorid	0,9 *	0,9 *	0	0,8 *	11	0,6 *	33	0,5 *	44	0,5 *	44
	Cu(II)chlorid	0,9 *	0,9 *	0	0,7 *	22	0,6 *	33	0,5 *	44	0,5 *	44
B. subtilis	Cu(II)sulfat	0,6 *	0,6 *	0	0,5 *	17	0,4 *	33	0,4 *	33	0,3 *	50
	Cu(I)chlorid	0,6 *	0,6 *	0	0,5 *	17	0,4 *	33	0,4 *	33	0,3 *	50
	Cu(II)chlorid	0,6 *	0,6 *	0	0,5 *	17	0,4 *	33	0,4 *	33	0,3 *	50
R. fascians	Cu(II)sulfat	0,5 *	0,5 *	0	0,5 *	0	0,4 *	20	0,3 *	40	0,3 *	40
	Cu(I)chlorid	0,5 *	0,5 *	0	0,5 *	0	0,4 *	20	0,3 *	40	0,3 *	60
	Cu(II)chlorid	0,5 *	0,5 *	0	0,5 *	0	0,4 *	20	0,3 *	40	0,3 *	40
alle Organismen Ø	Cu(II)sulfat	1,5	1,5	0	1,4	8	1,1	28	0,5	61	0,5	66
	Cu(I)chlorid	1,5	1,5	0	1,4	6	1,1	30	0,6	57	0,5	67
	Cu(II)chlorid	1,5	1,5	0	1,5	8	1,1	30	0,6	60	0,5	67
Pilze Ø	Cu(II)sulfat	1,9	1,9	0	1,8	7	1,5	23	0,6	70	0,5	74
	Cu(I)chlorid	1,9	1,9	1	1,8	6	1,4	26	0,7	64	0,5	74
	Cu(II)chlorid	1,9	1,9	0	2,0	5	1,4	27	0,7	68	0,5	74
Hefen Ø	Cu(II)sulfat	1,2	1,2	0	1,1	12	0,7	45	0,4	59	0,5	63
	Cu(I)chlorid	1,2	1,2	0	1,2	4	0,6	49	0,5	59	0,5	63
	Cu(II)chlorid	1,2	1,2	0	1,1	9	0,7	45	0,4	59	0,5	63
Bakterien Ø	Cu(II)sulfat	0,7	0,7	0	0,6	9	0,5	29	0,4	39	0,4	45
	Cu(I)chlorid	0,7	0,7	0	0,6	9	0,5	29	0,4	39	0,4	51
	Cu(II)chlorid	0,7	0,7	0	0,6	13	0,5	29	0,4	39	0,4	45

*	sehr wenig	Organismen innerhalb der Wachstumsradien	W	Wachstumradien	**Grün** < 30 % beginnende Wachstumshemmung
**	viele		H	prozentuale Hemmung	**Türkis** 30-60 % deutliche Wachstumshemmung
***	sehr viele		Ø	durchschnittlich	**Rot** > 60% gravierende Wachstumshemmung

Auf Klucel E – Festmedien wurde das mikrobielle Wachstum durch Kupfersalze deutlich gehemmt (Tab. 18a, Abb. 34a-c). Hierbei führte schon die 0,02 %ige Kupfersalzkonzentration zu einer Verringerung des mikrobiellen Wachstums (Cu(II)sulfat 8 %, Cu(I)chlorid 6 % und Cu(II)chlorid 8 % Ø). Dies wurde durch die 0,05 %ige Kupfersalzkonzentration verstärkt (Cu(II)sulfat 28 %, Cu(I)chlorid 30 % und Cu(II)chlorid 30 % Ø). Die 0,1 %ige Cu(II)sulfatkonzentration in Klucel E – Festmedien bewirkte bei *E. album* eine Wachstumshemmung bis zu 79 %, womit die höchste nachgewiesene prozentuale Wachstumshemmung erreicht wurde. Durch die 0,2 %ige Kupfersalzkonzentration wurde bei ca. 50 % der untersuchten Mikroorganismen eine Steigerung der Wachstumshemmung nachgewiesen, während diese bei den restlichen Mikroorganismen bereits bei der 0,1 %igen Kupfersalzkonzentration erreicht wurde. Das Wachstum der Bakterien wurde durch Kupfersalze insgesamt geringer gehemmt (45–51 %), als das der Hefen (63 %) und Pilze (74 %). Die Wirkung der Kupfersalze unterschieden sich hinsichtlich ihrer durchschnittlichen Wachstumshemmung nur geringfügig. Repräsentative Ergebnisse der Wachstumshemmung von *C. sphaerospermum* durch Kupfersalze auf Klucel E – Festmedien werden in Abb. 34a-c verdeutlicht.

Mowilith DM 5



Kupfersalzkonzentration [%]

0 %	0,01 %	0,02 %
0,05 %	0,1 %	0,2 %

Abb. 35: Einfluß verschiedener Konzentrationen [%] an Kupfer(II)sulfat (a) oder Kupfer(II)chlorid (b) in 2 %igen Mowilith DM 5 – Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) auf das Wachstum von *C. herbarum*. Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 ^{O}C.

Tab. 18b: Einfluß von 0,01 bis 0,2 % Kupfer(II)sulfat, Kupfer(I)chlorid oder Kupfer(II)chlorid in 2 %igen Mowilith DM 5 – Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) auf das Wachstum der Mikroorganismen, angegeben in Wachstumsradien [cm] und prozentualer Wachstumshemmung [%]. Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 °C.

Mikroorganismen	Kupfersalze	Kupfersalzkonzentration [%]											
		Kontrolle	0,01 %		0,02 %		0,05 %		0,1 %		0,2 %		
		W [cm]	W [cm]	H [%]	W [cm]	H [%]	W [cm]	H [%]	W [cm]	H [%]	W [cm]	H [%]	
A. niger	Cu(II)sulfat	2,5	2,2	12	1,3	48	1,2	52	1,1	56	0,8	68	
	Cu(I)chlorid	2,5	2,4	4	2,2	12	1,8	28	1,4	44	0,9	64	
	Cu(II)chlorid	2,5	2,2	12	2,0	20	1,2	52	1,1	56	0,8	68	
A. versicolor	Cu(II)sulfat	2,2	2,0	9	2,0	9	1,7	23	1,6	27	0,7	68	
	Cu(I)chlorid	2,2	2,0	9	1,9	14	1,4	35	1,4	35	0,8	64	
	Cu(II)chlorid	2,2	2,0	9	1,7	23	0,7	68	0,7	68	0,7	68	
C. herbarum	Cu(II)sulfat	2,7 **	2,2 **	19	2,0 **	26	2,0 **	26	1,4	48	0,5	81	
	Cu(I)chlorid	2,7 **	2,2 **	19	2,1	22	1,4	48	1,2	56	0,6	78	
	Cu(II)chlorid	2,7 **	2,3 **	15	0,7	74	0,7	74	0,7	74	0,7	74	
C. sphaersopermum	Cu(II)sulfat	2,6 ***	2,4 **	8	2,2	15	1,2	54	0,9	65	0,5	81	
	Cu(I)chlorid	2,6 ***	2,5 **	4	2,5 **	4	1,9	27	1,0	62	0,6	77	
	Cu(II)chlorid	2,6 ***	2,5 **	4	2,2	15	2,0	23	0,9	65	0,5	81	
E. album	Cu(II)sulfat	2,4	2,4	0	1,5	38	1,0	58	0,8	67	0,7	71	
	Cu(I)chlorid	2,4	2,4	0	1,9	21	1,2	50	1,0	58	0,7	71	
	Cu(II)chlorid	2,4	2,4	0	1,7	29	1,1	54	0,8	67	0,6	75	
P. aurantiogriseum	Cu(II)sulfat	2,7 **	2,3 **	15	2,2	19	1,4	48	1,2	56	0,7	74	
	Cu(I)chlorid	2,7 **	2,3 **	15	2,2	19	1,7	37	1,2	56	0,7	74	
	Cu(II)chlorid	2,7 **	2,4 **	11	2,3	15	1,4	48	1,2	56	0,7	74	
P. chrysogenum	Cu(II)sulfat	2,2 **	1,9 **	14	1,8	18	1,0	55	0,9	68	0,6	73	
	Cu(I)chlorid	2,2 **	2,2 **	0	1,9	14	1,3	41	1,2	45	0,7	68	
	Cu(II)chlorid	2,2 **	2,0 **	9	1,8	18	1,4	36	1,0	55	0,7	68	
T. longibrachiatum	Cu(II)sulfat	1,7	1,7	0	1,3	23	1,1	35	0,8	53	0,5	71	
	Cu(I)chlorid	1,7	1,7	0	1,6	6	1,1	35	0,8	53	0,5	71	
	Cu(II)chlorid	1,7	1,6	6	1,4	18	1,1	35	0,8	53	0,5	71	
D. hansenii	Cu(II)sulfat	1,6	1,6	0	1,3	19	1,2	25	0,8	50	0,5	69	
	Cu(I)chlorid	1,6	1,6	0	1,5	6	1,4	13	0,9	44	0,5	69	
	Cu(II)chlorid	1,6	1,6	0	1,5	6	1,4	13	0,9	44	0,5	69	
R. mucilaginosa	Cu(II)sulfat	1,3	1,2	7	1,0	23	0,7	46	0,6	54	0,4	69	
	Cu(I)chlorid	1,3	1,3	0	1,2	7	1,0	23	0,7	46	0,5	62	
	Cu(II)chlorid	1,3	1,3	0	1,1	15	0,9	31	0,7	46	0,4	69	
B. licheniformis	Cu(II)sulfat	1,2	1,2	0	0,9	25	0,8	33	0,6	50	0,3	75	
	Cu(I)chlorid	1,2	1,2	0	1,1	8	0,9	25	0,6	50	0,3	75	
	Cu(II)chlorid	1,2	1,2	0	1,1	8	0,9	25	0,6	50	0,3	75	
B. subtilis	Cu(II)sulfat	1,2	1,2	0	1,0	17	0,8	33	0,5	58	0,4	67	
	Cu(I)chlorid	1,2	1,2	0	1,0	17	0,9	25	0,7	42	0,5	58	
	Cu(II)chlorid	1,2	1,2	0	1,0	17	0,9	25	0,7	42	0,4	67	
R. fascians	Cu(II)sulfat	0,8	0,8	0	0,7	12	0,5	37	0,4	50	0,3	62	
	Cu(I)chlorid	0,8	0,8	0	0,8	0	0,6	25	0,5	37	0,5	37	
	Cu(II)chlorid	0,8	0,8	0	0,7	12	0,6	25	0,5	37	0,4	50	
alle Organismen Ø	Cu(II)sulfat	1,9	2,0	6	1,3	22	1,1	40	0,9	54	0,5	71	
	Cu(I)chlorid	1,9	1,8	4	1,7	12	1,3	32	1,0	48	0,6	67	
	Cu(II)chlorid	1,9	1,8	5	1,5	21	1,1	39	0,8	55	0,6	70	
Pilze Ø	Cu(II)sulfat	2,4	2,0	10	1,5	25	1,3	44	1,1	55	0,6	73	
	Cu(I)chlorid	2,4	2,2	6	2,0	14	1,5	38	1,2	51	0,7	71	
	Cu(II)chlorid	2,4	2,2	8	1,7	27	1,2	49	0,9	62	0,7	72	
Hefen Ø	Cu(II)sulfat	1,5	1,4	4	1,2	21	1,0	36	0,7	52	0,5	69	
	Cu(I)chlorid	1,5	1,5	0	1,4	7	1,2	18	0,8	45	0,5	66	
	Cu(II)chlorid	1,5	1,5	0	1,3	11	1,2	18	0,8	45	0,5	69	
Bakterien Ø	Cu(II)sulfat	1,1	1,1	0	0,9	18	0,7	34	0,5	53	0,3	68	
	Cu(I)chlorid	1,1	1,1	0	1,0	8	0,8	25	0,6	43	0,4	57	
	Cu(II)chlorid	1,1	1,1	0	0,9	9	0,8	25	0,6	43	0,4	64	

Legende siehe Tab. 18a

Das mikrobielle Wachstum auf Mowilith DM 5 – Festmedien wurde durch Kupfersalze bereits in niedrigen Konzentrationen gehemmt (Tab. 18b und Abb. 35a und b). Während bei Pilzen meistens die 0,01 %ige Kupfersalzkonzentration zur Reduzierung des mikrobiellen Wachstums führte (Cu(II)sulfat 10 %, Cu(I)chlorid 6 % und Cu(II)chlorid 8 % Ø), wurde dieses bei Hefen und Bakterien erst durch die 0,02 %ige Konzentration erzielt. Hierbei fiel auf, daß diese Kupfersalzkonzentration das mikrobielle Wachstum der Pilze (14 – 27 %) deutlicher hemmte als das der Hefen (7–21 %) und Bakterien (8–18 %). Die 0,05 %ige Kupfersalzkonzentration führte bei allen Organismen zur weiteren Verringerung des mikrobiellen Wachstums (Cu(II)sulfat 40 %, Cu(I)chlorid 32 % und Cu(II)chlorid 39 % Ø). Hierbei bildeten aber trotzdem noch viele Pilze vergleichsweise große Wachstumsradien, z.B. *C. herbarum* (Abb. 35a und b). Hingegen bewirkte die 0,1 %ige Kupfersalzkonzentration eine deutliche Hemmung des mikrobiellen Wachstums aller Organismen (Cu(II)sulfat 54 %, Cu(I)chlorid 48 % und Cu(II)chlorid 55 % Ø). Eine drastische Hemmung des mikrobiellen Wachstums wurde durch die 0,2 %ige Kupfersalzkonzentration bewirkt, wodurch die Mikroorganismen nur noch vergleichsweise kleine Wachstumsradien ausbildeten, innerhalb derer die Organismendichte besonders stark reduziert war (Abb. 35a und b). Unterschiede in der Hemmintensität zwischen den verschiedenen Kupfersalzen auf das mikrobielle Wachstum auf Mowilith DM 5 waren nur gering (Cu(II)sulfat 71 %, Cu(I)chlorid 67 % und Cu(II)chlorid 70 % Ø).

Mowilith 20

Tab. 18c: Einfluß von 0,01 bis 0,2 % Kupfer(II)sulfat, Kupfer(I)chlorid oder Kupfer(II)chlorid in 2 %igen Mowilith 20 – Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) auf das Wachstum der Mikroorganismen, angegeben in Wachstumsradien [cm] und prozentualer Wachstumshemmung [%]. Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 ^{O}C.

Mikroorganismen	Kupfersalze	Kupfersalzkonzentration [%]									
		Kontrolle W [cm]	0,01 %		0,02 %		0,05 %		0,1 %		0,2 %	
			W [cm]	H [%]	W [cm]	H [%]	W [cm]	H [%]	W [cm]	H [%]	W [cm]	H [%]
A. niger	Cu(II)sulfat	2,2	2,2	0	2,2	5	2,0	9	1,1	50	0,8	64
	Cu(I)chlorid	2,2	2,1	5	2,2	5	2,0	9	1,2	45	0,8	64
	Cu(II)chlorid	2,2	2,2	0	2,2	0	1,9	14	1,2	45	0,8	64
A. versicolor	Cu(II)sulfat	2,2 **	2,2 **	0	2,2	0	1,7	23	0,9	59	0,5	77
	Cu(I)chlorid	2,2 **	2,2 **	0	2,2	0	1,6	27	0,9	59	0,5	77
	Cu(II)chlorid	2,2 **	2,2 **	0	2,2	0	1,8	18	0,9	59	0,5	77
C. herbarum	Cu(II)sulfat	2,0 **	2,0 **	0	1,9 **	5	1,7	15	0,5	75	0,5	75
	Cu(I)chlorid	2,0 **	2,0 **	0	1,9 **	5	1,7	15	0,9	55	0,5	75
	Cu(II)chlorid	2,0 **	2,0 **	0	1,9 **	5	1,7	15	0,5	75	0,5	75
C. sphaersopermum	Cu(II)sulfat	2,7 **	2,7 **	0	2,5 **	7	2,4	11	1,4	48	0,6	78
	Cu(I)chlorid	2,7 **	2,7 **	0	2,5 **	7	2,0	26	1,5	44	0,6	78
	Cu(II)chlorid	2,7 **	2,7 **	0	2,4 **	11	2,0	26	1,5	44	0,5	81
E. album	Cu(II)sulfat	2,6 **	2,6 **	0	2,6	0	2,4	8	0,8	70	0,7	73
	Cu(I)chlorid	2,6 **	2,6 **	0	2,6	0	2,3	12	0,9	65	0,6	77
	Cu(II)chlorid	2,6 **	2,6 **	0	2,4	8	2,2	15	0,9	65	0,6	77
P. aurantiogriseum	Cu(II)sulfat	2,8 ***	2,8 ***	0	2,4	14	2,1	25	1,0	64	0,9	68
	Cu(I)chlorid	2,8 ***	2,8 ***	0	2,6	7	2,1	25	1,0	64	0,9	68
	Cu(II)chlorid	2,8 ***	2,8 ***	0	2,6	7	2,1	25	0,9	68	0,8	71
P. chrysogenum	Cu(II)sulfat	2,2 **	2,2 **	0	2,1 **	5	1,3 **	41	0,5	77	0,5	77
	Cu(I)chlorid	2,2 **	2,2 **	0	2,1 **	5	1,3 **	41	0,6	73	0,5	77
	Cu(II)chlorid	2,2 **	2,2 **	0	2,1 **	5	1,2 **	45	0,6	73	0,5	77
T. longibrachiatum	Cu(II)sulfat	0,8	0,8	0	0,8	0	0,7	12	0,4	50	0,3	62
	Cu(I)chlorid	0,8	0,8	0	0,8	0	0,7	12	0,4	50	0,3	62
	Cu(II)chlorid	0,8	0,8	0	0,8	0	0,7	12	0,4	50	0,3	62
D. hansenii	Cu(II)sulfat	1,4 **	1,4 **	0	1,3	7	1,0	29	0,9	36	0,6	57
	Cu(I)chlorid	1,4 **	1,4 **	0	1,3	7	1,0	29	0,9	36	0,5	64
	Cu(II)chlorid	1,4 **	1,4 **	0	1,3	7	1,0	29	0,8	43	0,5	64
R. mucilaginosa	Cu(II)sulfat	1,3 **	1,3 **	0	1,1	15	0,7	46	0,5	62	0,5	62
	Cu(I)chlorid	1,3 **	1,3 **	0	1,2	8	0,6	53	0,5	62	0,5	62
	Cu(II)chlorid	1,3 **	1,3 **	0	1,2	8	0,6	53	0,5	62	0,5	62
B. licheniformis	Cu(II)sulfat	1,3 **	1,3 **	0	1,2	8	1,0	23	0,7	46	0,5	62
	Cu(I)chlorid	1,3 **	1,3 **	0	1,3	0	1,1	15	0,7	46	0,5	62
	Cu(II)chlorid	1,3 **	1,3 **	0	1,2	8	1,0	23	0,7	46	0,5	62
B. subtilis	Cu(II)sulfat	1,2	1,2	0	1,1	8	0,9	25	0,6	50	0,4	67
	Cu(I)chlorid	1,2	1,2	0	1,2	0	1,0	17	0,6	50	0,4	67
	Cu(II)chlorid	1,2	1,2	0	1,1	8	0,9	25	0,6	50	0,4	67
R. fascians	Cu(II)sulfat	0,9	0,9	0	0,8	11	0,7	22	0,5	44	0,4	56
	Cu(I)chlorid	0,9	0,9	0	0,9	0	0,7	22	0,5	44	0,4	56
	Cu(II)chlorid	0,9	0,9	0	0,8	11	0,7	22	0,5	44	0,4	56
alle Organismen Ø	Cu(II)sulfat	1,8	1,8	0	1,7	7	1,4	22	0,8	56	0,6	68
	Cu(I)chlorid	1,8	1,8	0	1,8	3	1,3	23	0,8	53	0,5	68
	Cu(II)chlorid	1,8	1,8	0	1,7	6	1,4	25	0,8	56	0,5	69
Pilze Ø	Cu(II)sulfat	2,2	2,2	0	2,1	5	1,8	18	0,8	62	0,6	72
	Cu(I)chlorid	2,2	2,2	1	2,1	4	1,7	21	0,9	57	0,6	72
	Cu(II)chlorid	2,2	2,2	0	2,1	5	1,4	21	0,9	60	0,6	73
Hefen Ø	Cu(II)sulfat	1,4	1,4	0	1,2	12	0,9	38	0,7	49	0,6	60
	Cu(I)chlorid	1,4	1,4	0	1,3	8	0,8	41	0,7	49	0,5	63
	Cu(II)chlorid	1,4	1,4	0	1,3	8	0,8	41	0,7	53	0,5	63
Bakterien Ø	Cu(II)sulfat	1,1	1,1	0	1,0	9	0,9	23	0,6	47	0,4	62
	Cu(I)chlorid	1,1	1,1	0	1,1	0	0,9	18	0,6	47	0,4	62
	Cu(II)chlorid	1,1	1,1	0	1,0	9	0,9	23	0,6	47	0,4	62

Legende siehe Tab. 18a

Das intensive mikrobielle Wachstum auf Mowilith 20 – Festmedien wurde durch Kupfersalze stark gehemmt (Tab. 18c). Dieses wurde schon bei der 0,02 %igen Kupfersalzkonzentration deutlich (Cu(II)sulfat 7 %, Cu(I)chlorid 3 % und Cu(II)chlorid 6 % Ø). Außerdem nahm die Organismendichte innerhalb der Wachstumsradien bei Pilzen und Hefen oftmals ab. Die 0,05 %ige Kupfersalzkonzentration bewirkte bei allen Organismen eine Einschränkung in ihrer Wachstumsintensität (Cu(II)sulfat 22 %, Cu(I)chlorid 23 % und Cu(II)chlorid 25 % Ø). Die 0,1 %ige Kupfersalzkonzentration führte zur deutlichen Reduzierung des mikrobiellen Wachstums (Cu(II)sulfat 56 %, Cu(I)chlorid 53 % und Cu(II)chlorid 56 % Ø). Eine weitere Steigerung dessen wurde durch die 0,2 %ige Kupferkonzentration erreicht (Cu(II)sulfat 68 %, Cu(I)chlorid 68 % und Cu(II)chlorid 69 % Ø). Während auf Mowilith 20 – Festmedien die maximale Wachstumshemmung mit 0,2 % Kupfersalzkonzentration erreicht wurde, hatte bei *R. mucilaginosa* bereits die 0,1 %ige Kupfersalzkonzentration dieses zur Folge. Auch das besonders intensive Wachstum von *A. niger*, *A. versicolor*, *C. herbarum*, *C. sphaerospermum*, *P. aurantiogriseum* und *P. chrysogenum* auf Mowilith 20 wurde durch Kupfersalze deutlich reduziert (Wachstumshemmung zwischen 64 und 81 %). Bezüglich der Hemmintensität der verschiedenen Kupfersalze in Mowilith 20 wurden keine Unterschiede nachgewiesen.

Mowiol 4-98

Das intensive mikrobielle Wachstum auf Mowiol 4-98 – Festmedien wurde durch Kupfersalze deutlich gehemmt (Tab. 18d). Während die 0,01 %ige Kupfersalzkonzentration nur bei *C. sphaerospermum* (Abb. 36a-c) zu einer geringfügigen Wachstumsreduzierung (4 – 8 %) führte, bewirkte die 0,02 %ige Kupfersalzkonzentration bei fast allen Organismen (Ausnahme *E. album*) eine Wachstumshemmung (Cu(II)sulfat 10 %, Cu(I)chlorid 6 % und Cu(II)chlorid 8 % Ø). Durch die 0,05 %ige Kupfersalzkonzentration wurde das mikrobielle Wachstum deutlich gehemmt (Cu(II)sulfat 27 %, Cu(I)chlorid 22 % und Cu(II)chlorid 26 % Ø), was zusätzlich durch geringere Organismendichte innerhalb der Wachstumsradien erkennbar war. Eine starke Hemmung des mikrobiellen Wachstums auf Mowiol 4-98 wurde durch die 0,1 %ige Kupfersalzkonzentration erzielt (Cu(II)sulfat 56 %, Cu(I)chlorid 51 % und Cu(II)chlorid 52 % Ø). Dies wurde durch die 0,2 %ige Kupfersalzkonzentration noch verstärkt (Cu(II)sulfat, Cu(I)chlorid und Cu(II)chlorid 72 % Ø), so daß die Organismen nur noch vergleichsweise kleine Wachstumsradien auf diesen Polymermedien ausbildeten. Insgesamt wurden nur geringe Unterschiede in der Hemmintensität zwischen den verschiedenen Kupfersalzen auf Mowiol 4-98 – Festmedien nachgewiesen.

Tab. 18d: Einfluß von 0,01 bis 0,2 % Kupfer(II)sulfat, Kupfer(I)chlorid oder Kupfer(II)chlorid in 2 %igen Mowiol 4-98 – Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) auf das Wachstum der Mikroorganismen, angegeben in Wachstumsradien [cm] und prozentualer Wachstumshemmung [%]. Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 ^{O}C.

Mikroorganismen	Kupfersalze	Kupfersalzkonzentration [%]											
		Kontrolle	0,01 %		0,02 %		0,05 %		0,1 %		0,2 %		
		W [cm]	W [cm]	H [%]	W [cm]	H [%]	W [cm]	H [%]	W [cm]	H [%]	W [cm]	H [%]	
A. niger	Cu(II)sulfat	2,3 **	2,3 **	0	2,1 **	9	1,8	22	0,7	70	0,6	70	
	Cu(I)chlorid	2,3 **	2,3 **	0	2,1 **	9	1,8	22	0,8	64	0,7	70	
	Cu(II)chlorid	2,3 **	2,3 **	0	2,1 **	9	1,7	26	0,8	64	0,7	70	
A. versicolor	Cu(II)sulfat	2,4	2,4	0	2,0	17	1,8	25	1,1	54	0,7	71	
	Cu(I)chlorid	2,4	2,4	0	2,1	13	1,7	29	1,3	46	0,7	71	
	Cu(II)chlorid	2,4	2,4	0	2,0	17	1,7	29	1,1	54	0,7	71	
C. herbarum	Cu(II)sulfat	2,5 **	2,5 **	0	2,4 **	4	2,0	20	1,0	60	0,6	76	
	Cu(I)chlorid	2,5 **	2,5 **	0	2,5 **	0	2,1	16	1,1	56	0,6	76	
	Cu(II)chlorid	2,5 **	2,5 **	0	2,4 **	4	2,1	16	1,1	56	0,6	76	
C. sphaersopermum	Cu(II)sulfat	2,6	2,5	4	2,3	12	1,8	31	0,6	77	0,6	77	
	Cu(I)chlorid	2,6	2,4	8	2,3	12	2,2	15	0,6	77	0,5	80	
	Cu(II)chlorid	2,6	2,4	8	2,2	15	1,5	42	0,6	77	0,6	77	
E. album	Cu(II)sulfat	2,8	2,8	0	2,8	0	2,4	14	1,4	50	0,7	75	
	Cu(I)chlorid	2,8	2,8	0	2,8	0	2,6	5	1,6	43	0,7	75	
	Cu(II)chlorid	2,8	2,8	0	2,8	0	1,9	32	1,6	43	0,7	75	
P. aurantiogriseum	Cu(II)sulfat	3,0	3,0	0	2,7	13	2,1	30	1,5	50	0,7	76	
	Cu(I)chlorid	3,0	3,0	0	2,7	13	2,3	23	1,4	53	0,6	80	
	Cu(II)chlorid	3,0	3,0	0	2,7	13	2,4	20	1,3	57	0,7	76	
P. chrysogenum	Cu(II)sulfat	2,5	2,5	0	2,4	4	1,5	40	1,1	54	0,6	76	
	Cu(I)chlorid	2,5	2,5	0	2,4	0	1,7	32	1,0	60	0,6	76	
	Cu(II)chlorid	2,5	2,5	0	2,4	4	1,7	32	1,0	60	0,6	76	
T. longibrachiatum	Cu(II)sulfat	2,4	2,4	0	2,3	4	1,5	37	1,0	58	0,6	75	
	Cu(I)chlorid	2,4	2,4	0	2,4	0	1,7	29	1,0	58	0,6	75	
	Cu(II)chlorid	2,4	2,4	0	2,3	4	1,6	33	1,0	58	0,6	75	
D. hansenii	Cu(II)sulfat	1,8	1,8	0	1,6	11	1,2	33	0,7	61	0,5	72	
	Cu(I)chlorid	1,8	1,8	0	1,7	6	1,3	28	0,9	50	0,5	72	
	Cu(II)chlorid	1,8	1,8	0	1,7	6	1,3	28	0,9	50	0,5	72	
R. mucilaginosa	Cu(II)sulfat	1,6	1,6	0	1,4	12	1,1	31	0,6	62	0,5	69	
	Cu(I)chlorid	1,6	1,6	0	1,5	6	1,2	25	0,8	50	0,5	69	
	Cu(II)chlorid	1,6	1,6	0	1,5	6	1,2	25	0,8	50	0,5	69	
B. licheniformis	Cu(II)sulfat	1,2	1,2	0	1,0	17	0,9	25	0,8	33	0,4	67	
	Cu(I)chlorid	1,2	1,2	0	1,1	8	1,0	17	0,9	25	0,4	67	
	Cu(II)chlorid	1,2	1,2	0	1,1	8	0,8	33	0,9	25	0,4	67	
B. subtilis	Cu(II)sulfat	1,5	1,5	0	1,3	13	1,0	33	0,8	47	0,5	67	
	Cu(I)chlorid	1,5	1,5	0	1,4	7	1,0	33	0,8	47	0,5	67	
	Cu(II)chlorid	1,5	1,5	0	1,3	13	1,0	33	0,8	47	0,5	67	
R. fascians	Cu(II)sulfat	1,0	1,0	0	0,9	10	0,9	10	0,5	50	0,3	70	
	Cu(I)chlorid	1,0	1,0	0	1,0	0	0,9	10	0,6	40	0,4	60	
	Cu(II)chlorid	1,0	1,0	0	0,9	10	0,9	10	0,6	40	0,4	60	
alle Organismen Ø	Cu(II)sulfat	2,1	2,1	0	1,9	10	1,5	27	0,9	56	0,6	72	
	Cu(I)chlorid	2,1	2,1	0	2,0	6	1,7	22	1,0	51	0,6	72	
	Cu(II)chlorid	2,1	2,1	0	2,0	8	1,5	26	1,0	52	0,6	72	
Pilze Ø	Cu(II)sulfat	2,6	2,6	1	2,4	8	1,9	27	1,1	59	0,6	75	
	Cu(I)chlorid	2,6	2,6	1	2,4	6	2,0	21	1,1	57	0,6	75	
	Cu(II)chlorid	2,6	2,6	1	2,4	8	1,8	27	1,1	59	0,7	75	
Hefen Ø	Cu(II)sulfat	1,7	1,7	0	1,5	12	1,2	32	0,7	62	0,5	71	
	Cu(I)chlorid	1,7	1,7	0	1,6	6	1,3	27	0,9	50	0,5	71	
	Cu(II)chlorid	1,7	1,7	0	1,6	6	1,3	27	0,9	50	0,5	71	
Bakterien Ø	Cu(II)sulfat	1,2	1,2	0	1,1	13	0,9	23	0,7	43	0,4	68	
	Cu(I)chlorid	1,2	1,2	0	1,1	5	1,0	20	0,8	37	0,4	68	
	Cu(II)chlorid	1,2	1,2	0	1,1	10	0,9	25	0,8	37	0,4	68	

Legende siehe Tab. 18a

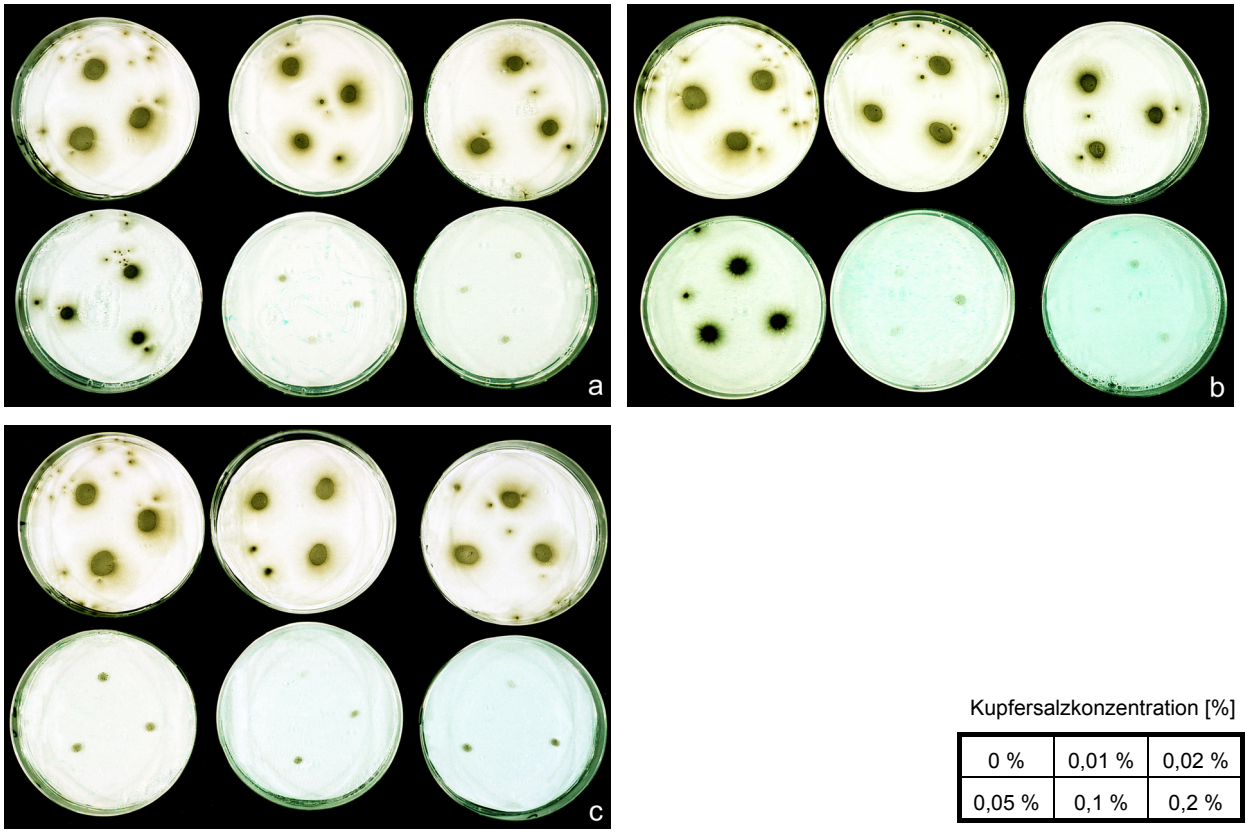


Abb.36: Einfluß verschiedener Konzentrationen [%] an Kupfer(II)sulfat (a), Kupfer(I)chlorid (b) oder Kupfer(II)chlorid (c) in 2 %igen Mowiol 4-98 – Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) auf das Wachstum von *C. sphaerospermum*. Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 ^{O}C.

Paraloid B-72

Das ohnehin auf Paraloid B-72 vergleichsweise geringe Wachstum der Mikroorganismen wurde durch Kupfersalze auf sehr kleine Wachstumsradien reduziert (Tab. 18e). Bei *C. herbarum* und *C. sphaerospermum* bewirkte schon die 0,02 %ige Kupfersalzkonzentration eine geringe Reduzierung des Wachstums. Während die 0,1 %ige Kupfersalzkonzentration eine Wachstumshemmung aller Mikroorganismen bewirkte, führte die 0,2 %ige Kupfersalzkonzentration eine 53-55 %ige Wachstumshemmung. Unterschiede in der Hemmintensität der verschiedenen Kupfersalze auf das mikrobielle Wachstum auf Paraloid B-72 wurden nicht beobachtet.

Tab. 18e: Einfluß von 0,01 bis 0,2 % Kupfer(II)sulfat, Kupfer(I)chlorid oder Kupfer(II)chlorid in 2 %igen Paraloid B-72 – Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) auf das Wachstum der Mikroorganismen, angegeben in Wachstumsradien [cm] und prozentualer Wachstumshemmung [%]. Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 ^{O}C.

Mikroorganismen	Kupfersalze	Kupfersalzkonzentration [%]											
		Kontrolle	0,01 %		0,02 %		0,05 %		0,1 %		0,2 %		
		W [cm]	W [cm]	H [%]	W [cm]	H [%]	W [cm]	H [%]	W [cm]	H [%]	W [cm]	H [%]	
A. niger	Cu(II)sulfat	0,5	0,5	0	0,5	0	0,5	0	0,4	20	0,3	40	
	Cu(I)chlorid	0,5	0,5	0	0,5	0	0,5	0	0,4	20	0,3	40	
	Cu(II)chlorid	0,5	0,5	0	0,5	0	0,5	0	0,4	20	0,3	40	
A. versicolor	Cu(II)sulfat	0,6	0,6	0	0,6	0	0,6	0	0,4	33	0,3	50	
	Cu(I)chlorid	0,6	0,6	0	0,6	0	0,6	0	0,5	17	0,3	50	
	Cu(II)chlorid	0,6	0,6	0	0,6	0	0,6	0	0,5	17	0,3	50	
C. herbarum	Cu(II)sulfat	1,0 **	1,0 **	0	1,0	0	0,9	10	0,7	30	0,4	60	
	Cu(I)chlorid	1,0 **	1,0 **	0	1,0	0	0,9	10	0,7	30	0,4	60	
	Cu(II)chlorid	1,0 **	1,0 **	0	1,0	0	0,9	10	0,6	40	0,4	60	
C. sphaersopermum	Cu(II)sulfat	2,8 **	2,8 **	0	2,6	7	2,4	14	1,4	50	0,9	68	
	Cu(I)chlorid	2,8 **	2,8 **	0	2,8	0	2,6	7	1,6	43	1,0	64	
	Cu(II)chlorid	2,8 **	2,8 **	0	2,6	7	2,4	14	1,4	50	0,9	68	
E. album	Cu(II)sulfat	0,7	0,7	0	0,7	0	0,6	14	0,4	43	0,3	57	
	Cu(I)chlorid	0,7	0,7	0	0,7	0	0,7	0	0,5	29	0,3	57	
	Cu(II)chlorid	0,7	0,7	0	0,7	0	0,6	14	0,4	43	0,3	57	
P. aurantiogriseum	Cu(II)sulfat	0,7	0,7	0	0,7	0	0,6	14	0,4	43	0,3	57	
	Cu(I)chlorid	0,7	0,7	0	0,7	0	0,6	14	0,4	43	0,2	57	
	Cu(II)chlorid	0,7	0,7	0	0,7	0	0,6	14	0,4	43	0,2	57	
P. chrysogenum	Cu(II)sulfat	0,6	0,6	0	0,6	0	0,5	17	0,3	50	0,2	66	
	Cu(I)chlorid	0,6	0,6	0	0,6	0	0,5	17	0,4	25	0,3	50	
	Cu(II)chlorid	0,6	0,6	0	0,6	0	0,5	17	0,3	50	0,2	66	
T. longibrachiatum	Cu(II)sulfat	0,6	0,6	0	0,6	0	0,5	17	0,3	50	0,2	66	
	Cu(I)chlorid	0,6	0,6	0	0,6	0	0,5	17	0,3	50	0,2	66	
	Cu(II)chlorid	0,6	0,6	0	0,6	0	0,5	17	0,3	50	0,2	66	
D. hansenii	Cu(II)sulfat	0,6	0,6	0	0,6	0	0,5	17	0,3	50	0,3	50	
	Cu(I)chlorid	0,6	0,6	0	0,6	0	0,6	0	0,4	33	0,3	50	
	Cu(II)chlorid	0,6	0,6	0	0,6	0	0,5	17	0,3	50	0,3	50	
R. mucilaginosa	Cu(II)sulfat	0,6	0,6	0	0,6	0	0,5	17	0,3	50	0,3	50	
	Cu(I)chlorid	0,6	0,6	0	0,6	0	0,6	0	0,4	33	0,3	50	
	Cu(II)chlorid	0,6	0,6	0	0,6	0	0,5	17	0,3	50	0,3	50	
B. licheniformis	Cu(II)sulfat	0,4	0,4	0	0,4	0	0,3	25	0,2	50	0,2	50	
	Cu(I)chlorid	0,4	0,4	0	0,4	0	0,4	0	0,3	25	0,2	50	
	Cu(II)chlorid	0,4	0,4	0	0,4	0	0,4	0	0,3	25	0,2	50	
B. subtilis	Cu(II)sulfat	0,4	0,4	0	0,4	0	0,3	25	0,2	50	0,2	50	
	Cu(I)chlorid	0,4	0,4	0	0,4	0	0,4	0	0,3	25	0,2	50	
	Cu(II)chlorid	0,4	0,4	0	0,4	0	0,3	25	0,2	50	0,2	50	
R. fascians	Cu(II)sulfat	0,4	0,4	0	0,4	0	0,4	0	0,2	50	0,2	50	
	Cu(I)chlorid	0,4	0,4	0	0,4	0	0,4	0	0,3	25	0,2	50	
	Cu(II)chlorid	0,4	0,4	0	0,4	0	0,3	25	0,2	50	0,2	50	
alle Organismen Ø	Cu(II)sulfat	0,8	0,8	0	0,7	1	0,7	12	0,4	38	0,3	55	
	Cu(I)chlorid	0,8	0,8	0	0,8	0	0,7	5	0,5	31	0,3	53	
	Cu(II)chlorid	0,8	0,8	0	0,7	1	0,7	13	0,4	41	0,3	55	
Pilze Ø	Cu(II)sulfat	0,9	0,9	0	0,9	1	0,8	10	0,5	30	0,4	58	
	Cu(I)chlorid	0,9	0,9	0	0,9	0	0,9	8	0,6	32	0,4	56	
	Cu(II)chlorid	0,9	0,9	0	0,9	1	0,8	11	0,5	39	0,4	58	
Hefen Ø	Cu(II)sulfat	0,6	0,6	0	0,6	0	0,5	17	0,3	50	0,3	50	
	Cu(I)chlorid	0,6	0,6	0	0,6	0	0,6	0	0,4	33	0,3	50	
	Cu(II)chlorid	0,6	0,6	0	0,6	0	0,5	17	0,3	50	0,3	50	
Bakterien Ø	Cu(II)sulfat	0,4	0,4	0	0,4	0	0,3	17	0,2	50	0,2	50	
	Cu(I)chlorid	0,4	0,4	0	0,4	0	0,4	0	0,3	25	0,2	50	
	Cu(II)chlorid	0,4	0,4	0	0,4	0	0,3	17	0,2	42	0,2	50	

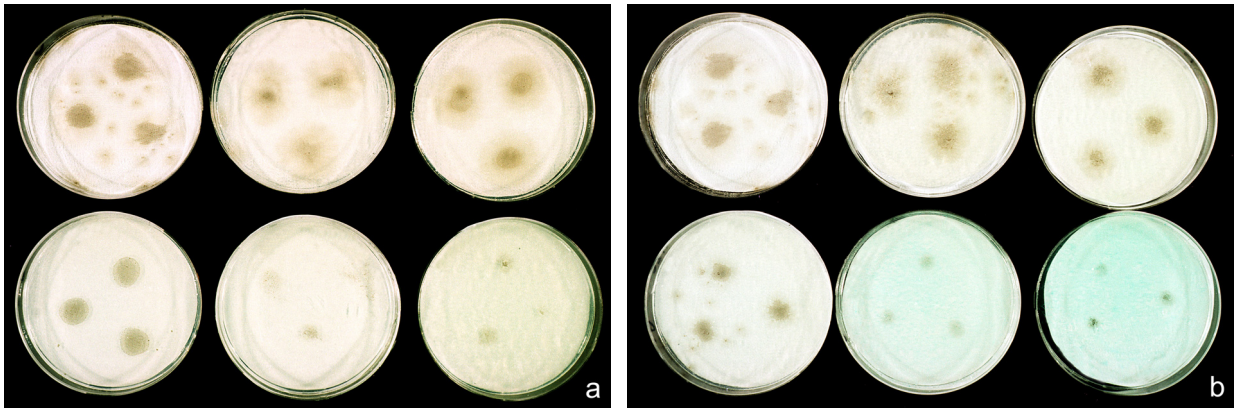
Legende siehe Tab. 18a

Primal AC 33

Tab. 18f: Einfluß von 0,01 bis 0,2 % Kupfer(II)sulfat, Kupfer(I)chlorid oder Kupfer(II)chlorid in 2 %igen Primal AC 33 – Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) auf das Wachstum der Mikroorganismen, angegeben in Wachstumsradien [cm] und prozentualer Wachstumshemmung [%]. Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 ^{O}C.

Mikroorganismen	Kupfersalze	Kupfersalzkonzentration [%]									
		Kontrolle	0,01 %		0,02 %		0,05 %		0,1 %		0,2 %	
		W [cm]	W [cm]	H [%]	W [cm]	H [%]	W [cm]	H [%]	W [cm]	H [%]	W [cm]	H [%]
A. niger	Cu(II)sulfat	1,7 **	1,7 **	0	1,6 **	6	1,3	23	0,8	53	0,5	71
	Cu(I)chlorid	1,7 **	1,7 **	0	1,6 **	6	1,5	12	0,8	53	0,6	65
	Cu(II)chlorid	1,7 **	1,7 **	0	1,6 **	6	1,4	18	0,8	53	0,6	65
A. versicolor	Cu(II)sulfat	1,6	1,6	0	1,5	6	1,3	19	1,0	38	0,5	69
	Cu(I)chlorid	1,6	1,6	0	1,5	6	1,4	13	0,8	50	0,5	69
	Cu(II)chlorid	1,6	1,6	0	1,5	6	1,2	25	0,7	56	0,5	69
C. herbarum	Cu(II)sulfat	2,2 **	2,1 **	5	1,9 **	14	1,7	23	1,1	50	0,6	73
	Cu(I)chlorid	2,2 **	2,1 **	5	1,9 **	14	1,8	18	1,1	50	0,6	73
	Cu(II)chlorid	2,2 **	2,1 **	5	1,9 **	14	1,7	23	1,0	55	0,6	73
C. sphaersopermum	Cu(II)sulfat	2,1 **	2,1 **	0	2,0 **	5	1,9 **	10	0,8	62	0,5	76
	Cu(I)chlorid	2,1 **	2,1 **	0	2,1 **	0	2,3 **	0	0,9	57	0,6	71
	Cu(II)chlorid	2,1 **	2,1 **	0	2,0 **	5	1,9 **	10	1,2	43	0,6	71
E. album	Cu(II)sulfat	1,6 **	1,6 **	0	1,5 **	6	1,3 **	19	0,6	62	0,5	69
	Cu(I)chlorid	1,6 **	1,6 **	0	1,5 **	6	1,4 **	13	0,8	50	0,6	62
	Cu(II)chlorid	1,6 **	1,6	0	1,5 **	6	1,2 **	25	0,7	56	0,5	69
P. aurantiogriseum	Cu(II)sulfat	1,6 **	1,5 **	6	1,4	13	1,2	25	0,5	69	0,4	75
	Cu(I)chlorid	1,6 **	1,5 **	6	1,4	13	1,2	25	0,5	69	0,5	69
	Cu(II)chlorid	1,6 **	1,6 **	0	1,4	13	1,2	25	0,5	69	0,4	75
P. chrysogenum	Cu(II)sulfat	1,3	1,3	0	1,3	0	1,1	15	0,5	62	0,4	69
	Cu(I)chlorid	1,3	1,3	0	1,2	8	1,1	15	0,5	62	0,4	69
	Cu(II)chlorid	1,3	1,3	0	1,2	8	1,1	15	0,5	62	0,4	69
T. longibrachiatum	Cu(II)sulfat	1,3	1,3	0	1,2	8	1,1	15	0,5	62	0,4	69
	Cu(I)chlorid	1,3	1,3	0	1,2	8	1,1	15	0,4	69	0,4	69
	Cu(II)chlorid	1,3	1,3	0	1,2	8	1,0	23	0,5	56	0,5	62
D. hansenii	Cu(II)sulfat	1,3 **	1,3 **	0	1,2 **	8	0,9	31	0,5	62	0,4	69
	Cu(I)chlorid	1,3 **	1,3 **	0	1,2 **	8	1,0	23	0,8	38	0,5	62
	Cu(II)chlorid	1,3 **	1,3 **	0	1,1 **	15	0,9	31	0,6	54	0,4	69
R. mucilaginosa	Cu(II)sulfat	1,2 **	1,2 **	0	1,1	8	0,8	33	0,4	67	0,3	75
	Cu(I)chlorid	1,2 **	1,2 **	0	1,2	0	0,8	33	0,6	50	0,4	67
	Cu(II)chlorid	1,2 **	1,2 **	0	1,1	8	0,8	33	0,7	42	0,4	67
B. licheniformis	Cu(II)sulfat	1,0	1,0	0	0,9	10	0,6	40	0,4	60	0,3	70
	Cu(I)chlorid	1,0	1,0	0	1,0	0	0,7	30	0,5	50	0,3	70
	Cu(II)chlorid	1,0	1,0	0	0,9	10	0,6	40	0,4	60	0,3	70
B. subtilis	Cu(II)sulfat	0,8	0,8	0	0,7	12	0,5	38	0,3	62	0,3	62
	Cu(I)chlorid	0,8	0,8	0	0,8	0	0,6	25	0,4	50	0,3	62
	Cu(II)chlorid	0,8	0,7	12	0,8	0	0,6	25	0,3	62	0,3	62
R. fascians	Cu(II)sulfat	0,5	0,5	0	0,5	0	0,4	20	0,3	71	0,2	60
	Cu(I)chlorid	0,5	0,5	0	0,5	0	0,4	20	0,3	71	0,2	60
	Cu(II)chlorid	0,5	0,5	0	0,5	0	0,4	20	0,3	71	0,2	60
alle Organismen Ø	Cu(II)sulfat	1,4	1,4	1	1,3	7	1,1	24	0,6	60	0,4	70
	Cu(I)chlorid	1,4	1,4	1	1,3	5	1,2	19	0,6	55	0,5	67
	Cu(II)chlorid	1,4	1,4	1	1,3	8	1,1	24	0,6	57	0,4	68
Pilze Ø	Cu(II)sulfat	1,7	1,7	1	1,6	7	1,4	19	0,7	57	0,5	71
	Cu(I)chlorid	1,7	1,7	1	1,6	8	1,5	14	0,7	58	0,5	68
	Cu(II)chlorid	1,7	1,7	1	1,5	8	1,3	21	0,7	56	0,5	69
Hefen Ø	Cu(II)sulfat	1,3	1,3	0	1,2	8	0,9	23	0,5	65	0,4	72
	Cu(I)chlorid	1,3	1,3	0	1,2	4	0,9	19	0,7	44	0,5	65
	Cu(II)chlorid	1,3	1,3	0	1,1	12	0,9	27	0,7	48	0,4	68
Bakterien Ø	Cu(II)sulfat	0,8	0,8	0	0,7	7	0,5	33	0,3	64	0,3	64
	Cu(I)chlorid	0,8	0,8	0	0,8	0	0,6	25	0,4	57	0,3	64
	Cu(II)chlorid	0,8	0,8	4	0,7	3	0,5	28	0,3	64	0,3	64

Legende siehe Tab. 18a



Kupfersalzkonzentration [%]

0 %	0,01 %	0,02 %
0,05 %	0,1 %	0,2 %

Abb. 37: Einfluß verschiedener Konzentrationen [%] an Kupfer(II)sulfat (a) oder Kupfer(II)chlorid (b) in 2 %igen Primal AC 33 – Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) auf das Wachstum von *C. herbarum*. Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 ^{O}C.

In Primal AC 33 – Festmedien führte schon die 0,01 %ige Kupfersalzkonzentration zur geringen Wachstumshemmung bei *C. herbarum* (Abb. 37a und b), *P. aurantiogriseum* und *B. subtilis* (Tab. 18f). Hingegen wurde das Wachstum fast aller Mikroorganismen durch die 0,02 %ige Kupfersalzkonzentration verringert (Cu(II)sulfat 7 %, Cu(I)chlorid 5 % und Cu(II)chlorid 8 % Ø). Die 0,05 %ige Kupfersalzkonzentration in Primal AC 33 führte zu einer deutlichen Hemmung des mikrobiellen Wachstums (Cu(II)sulfat 24 %, Cu(I)chlorid 19 % und Cu(II)chlorid 24 % Ø), was durch die 0,1 % Kupfersalzkonzentration in Primal AC 33 noch gesteigert wurde (Cu(II)sulfat 60 %, Cu(I)chlorid 55 % und Cu(II)chlorid 57 % Ø). Die stärkste mikrobielle Wachstumshemmung wurde durch die 0,2 %ige Kupfersalzkonzentration erreicht (Cu(II)sulfat 70 %, Cu(I)chlorid 67 % und Cu(II)chlorid 68 % Ø), wodurch den Mikroorganismen nur noch das Wachstum in teilweise sehr kleinen Wachstumsradien möglich war.

Der Vergleich der wachstumshemmenden Wirkung verschiedener Kupfersalze auf das mikrobielle Wachstum auf synthetischen Polymeren ergibt eine geringfügig intensivere wachstumshemmende Wirkung von Kupfer(II)sulfat und Kupfer(II)chlorid als von Kupfer(I)chlorid. Daraufhin wurden in weiterführenden Untersuchungen Kupfer(II)sulfat und Kupfer(II)chlorid eingesetzt.

3.4.2.1. Einfluß verschiedener pH-Werte auf das mikrobielle Wachstum auf kupfersalzhaltigen Polymermedien

Höhere Kupfersalzzugaben (ab 0,1 %) hatten neben einer leichten Blaufärbung (siehe Abb. 34-37) auch ein starkes Absenken des pH-Wertes zur Folge. Letzteres hatte aber kaum einen Einfluß auf das Wachstum der Mikroorganismen, wie die Versuche mit den gepufferten und ungepufferten Medien ergaben. So ist die bisher beschriebene Hemmwirkung (Absch. 3.4.2.) allein auf die Zugabe von Kupfersalzen zurückzuführen. Geringfügige Unterschiede in der Wachstumshemmung durch Kupfersalze wurden auf allen Polymermedien mit einem pH-Wert von 6 gegenüber 8 und dem ungepufferten beobachtet.

Klucel E

Tab. 19a: Einfluß verschiedener pH-Werte in 2 %igen Klucel E - Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) und 0,2 % Kupfer(II)sulfat oder Kupfer(II)chlorid auf das Wachstum der Mikroorganismen. Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 ^{O}C.

Mikroorganismen	Wachstumsradien [cm] auf Klucel E - Medien			Wachstumsradien [cm] auf kupfer(II) sulfathaltigen Klucel E – Medien			Wachstumsradien [cm] auf kupfer(II)chloridhaltigen Klucel E – Medien		
	pH 6,5	pH 6	pH 8	pH 4,5	pH 6	pH 8	pH 4,5	pH 6	pH 8
A. niger	1,8 *	1,8 *	1,7 *	0,8 *	0,8 *	0,8 *	0,8 *	0,8 *	0,8 *
A. versicolor	1,8 *	1,8 *	1,7 *	0,4 *	0,5 *	0,4 *	0,5 *	0,5 *	0,5 *
C. herbarum	1,6 *	1,6 *	1,6 *	0,5 *	0,6 *	0,5 *	0,5 *	0,5 *	0,5 *
C. sphaerospermum	2,6 *	2,7 *	2,5 *	0,6 *	0,6 *	0,5 *	0,4 *	0,5 *	0,4 *
E. album	1,9 *	1,9 *	1,8 *	0,4 *	0,5 *	0,4 *	0,5 *	0,5 *	0,5 *
P. aurantiogriseum	1,7 *	1,7 *	1,7 *	0,6 *	0,6 *	0,6 *	0,6 *	0,6 *	0,6 *
P. chrysogenum	1,8 *	1,8 *	1,7 *	0,5 *	0,5 *	0,5 *	0,5 *	0,5 *	0,5 *
T. longibrachiatum	2,2 **	2,2 **	2,2 **	0,3 *	0,4 *	0,3 *	0,4 *	0,4 *	0,4 *
D. hansenii	1,3 *	1,3 *	1,3 *	0,3 *	0,4 *	0,3 *	0,3 *	0,4 *	0,3 *
R. mucilaginosa	1,1 *	1,1 *	1,1 *	0,3 *	0,3 *	0,3 *	0,3 *	0,4 *	0,3 *
B. licheniformis	0,9 *	0,9 *	0,9 *	0,3 *	0,3 *	0,3 *	0,3 *	0,4 *	0,3 *
B. subtilis	0,6 *	0,6 *	0,6 *	0,2 *	0,3 *	0,2 *	0,2 *	0,2 *	0,2 *
R. fascians	0,5 *	0,5 *	0,5 *	0,2 *	0,2 *	0,2 *	0,2 *	0,2 *	0,2 *

* = sehr wenig Organismen innerhalb der Wachstumsradien, ** = viele Organismen innerhalb der Wachstumsradien, ***= sehr viele Organismen innerhalb der Wachstumsradien.

Die mit Klucel E hergestellten Polymermedien haben einen pH-Wert von 6,5 (.± 0,3). Sowohl bei pH 6,5 als auch bei pH 6 und 8 wurden kaum Unterschiede nachgewiesen (Tab. 19a). Die kupfersalzbedingte (Absch. 3.4.2) Wachstumshemmung (pH-Wert des ungepufferten Mediums lag bei 4,5) wurde auch auf den gepufferten Klucelmedien nachgewiesen.

Mowilith DM 5

Tab. 19b: Einfluß verschiedener pH-Werte in 2 %igen Mowilith DM 5 - Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) und 0,2 % Kupfer(II)sulfat oder Kupfer(II)chlorid auf das Wachstum der Mikroorganismen. Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 ^{O}C.

Mikroorganismen	Wachstumsradien [cm] auf Mowilith DM 5 - Medien			Wachstumsradien [cm] auf kupfer(II) sulfathaltigen Mowilith DM 5 - Medien			Wachstumsradien [cm] auf kupfer(II)chloridhaltigen Mowilith DM 5 – Medien		
	pH 4,8	pH 6	pH 8	pH 4,5	pH 6	pH 8	pH 4,5	pH 6	pH 8
A. niger	2,5	2,5	2,5	0,7	0,8	0,7	0,8	0,8	0,7
A. versicolor	2,2	2,2	2,0	0,7 *	0,7	0,7	0,8 *	0,7	0,7
C. herbarum	2,7 **	2,7 **	2,6	0,5	0,6	0,5	0,6	0,7	0,6
C. sphaerospermum	2,6 ***	2,6 ***	2,5	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6	0,5
E. album	2,4	2,4	2,3	0,5	0,5	0,5	0,6	0,5	0,5
P. aurantiogriseum	2,7 **	2,7	2,7	0,7	0,8	0,7	0,7	0,8	0,7
P. chrysogenum	2,2 **	2,2 **	2,2	0,6	0,7	0,6	0,7	0,7	0,7
T. longibrachiatum	1,7	1,8	1,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
D. hansenii	1,6	1,6	1,6	0,4	0,5	0,5	0,4	0,5	0,5
R. mucilaginosa	1,3	1,3	1,2	0,4	0,5	0,4	0,5	0,5	0,4
B. licheniformis	1,2	1,2	1,1	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
B. subtilis	1,2	1,3	1,1	0,3	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3
R. fascians	0,8	0,8	0,8	0,3	0,3	0,3	0,5	0,4	0,4

Legende siehe Tab. 19a.

Die mit Mowilith DM 5 hergestellten Medien haben einen pH-Wert von 4,8 (.± 0,3). Während bei mit einem pH von 4,8 und 6 keine Wachstumsunterschiede nachgewiesen wurden, war auf dem pH 8 gepufferten Mowilith DM 5-Medien ein etwas geringeres Wachstum zu beobachten (Tab. 19b). Ein Vergleich der wachstumshemmenden Wirkung von Kupfersalzen in Mowilith DM 5 -Medien ergaben nur geringe pH-bedingte Unterschiede. Auch hier wurde auf pH 6 gepufferten Medium eine geringfügig niedrigere Wachstumshemmung als auf den anderen Medien nachgewiesen. Bezüglich der Intensität der wachstumshemmenden Wirkung von verschiedenen Kupfersalzen war die Wachstumshemmung durch Kupfer(II)chlorid etwas geringer als durch Kupfer(II)sulfat.

Mowiol 4-98

Tab. 19c: Einfluß verschiedener pH-Werte in 2 %igen Mowiol 4-98 - Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) und 0,2 % Kupfer(II)sulfat oder Kupfer(II)chlorid auf das Wachstum der Mikroorganismen. Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 ^{O}C.

Mikroorganismen	Wachstumsradien [cm] auf Mowiol 4-98 - Medien			Wachstumsradien [cm] auf kupfer(II) sulfathaltigen Mowiol 4-98 – Medien			Wachstumsradien [cm] auf kupfer(II)chloridhaltigen Mowiol 4-98 – Medien		
	pH 7,5	**pH 6**	**pH 8**	**pH 4,5**	**pH 6**	**pH 8**	**pH 4,5**	**pH 6**	**pH 8**
A. niger	2,3 **	2,3 **	2,3 **	0,6	0,7	0,6	0,7	0,7	0,7
A. versicolor	2,4	2,4	2,5	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5	0,4
C. herbarum	2,5 **	2,5 **	2,5 **	0,4	0,5	0,4	0,5	0,5	0,4
C. sphaerospermum	2,6	2,6	2,6	0,4	0,5	0,4	0,4	0,5	0,4
E. album	2,8	2,8	2,8	0,4 *	0,4	0,4	0,6 *	0,7	0,6
P. aurantiogriseum	3,0	3,0	3,0	0,5	0,5	0,4	0,5	0,6	0,5
P. chrysogenum	2,4	2,4	2,4	0,5	0,7	0,5	0,6	0,6	0,6
T. longibrachiatum	2,4	2,4	2,4	0,6	0,5	0,5	0,5	0,6	0,5
D. hansenii	1,8	1,9	1,8	0,3	0,6	0,5	0,5	0,6	0,5
R. mucilaginosa	1,6	1,7	1,6	0,5	0,5	0,5	0,4	0,5	0,5
B. licheniformis	1,2	1,2	1,1	0,3	0,4	0,3	0,3	0,4	0,4
B. subtilis	1,5	1,5	1,4	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,3
R. fascians	1,0	1,0	0,9	0,3	0,3	0,3	0,5	0,3	0,3

Legende siehe Tab. 19a.

Ein Polymermedium mit 2 % Mowiol 4-98 und zusätzlichen Mineralsalzen hat einen pH-Wert von ca. 7,5 (.± 0,3). Ein Vergleich des mikrobiellen Wachstums auf diesem ungepufferten Medium mit gepufferten Medien (pH-Werte von 6 und 8) ergab keine gravierenden Unterschiede (Tab. 19c). Der pH-Wert von 4,5 im ungepufferten Medium mit Kupfersalzen ist auf die Salzzugabe zurückzuführen. Die Wachstumshemmung ist aber unabhängig vom pH-Wert, wie ein Vergleich der gepufferten und ungepufferten kupfersalzhaltigen Mowiol 4-98 – Medien ergab. *D. hansenii* und *P. chrysogenum* wiesen bei einem pH-Wert von 4,5 eine höhere Wachstumshemmung auf als sonst zu beobachten war.

Primal AC 33

Tab. 19d: Einfluß verschiedener pH-Werte in 2 %igen Primal AC 33 - Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) und 0,2 % Kupfer(II)sulfat oder Kupfer(II)chlorid auf das Wachstum der Mikroorganismen. Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 ^{O}C.

Mikroorganismen	Wachstumsradien [cm] auf Primal AC 33 - Medien			Wachstumsradien [cm] auf kupfer(II) sulfathaltigen Primal AC 33 – Medien			Wachstumsradien [cm] auf kupfer(II)chloridhaltigen Primal AC 33 - Medien		
	pH 8,5	pH 6	pH 8	pH 4,5	pH 6	pH 8	pH 4,5	pH 6	pH 8
A. niger	1,7 **	1,7 **	1,7 **	0,7 *	0,7 *	0,7 *	0,8 *	0,8 *	0,8 *
A. versicolor	1,6	1,7	1,6	0,7 *	0,7 *	0,8 *	0,8 *	0,8 *	0,7 *
C. herbarum	2,2 **	2,2 **	2,2**	0,5	0,6	0,5	0,8	0,8	0,7
C. sphaerospermum	2,1 *	2,1***	2,1**	0,5	0,6	0,5	0,6	0,6	0,6
E. album	1,6 **	1,8 **	1,6 **	0,5	0,6	0,5	0,6	0,6	0,6
P. aurantiogriseum	1,6 **	1,7 **	1,6 **	0,6	0,7	0,6	0,7	0,7	0,7
P. chrysogenum	1,3	1,4	1,3	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
T. longibrachiatum	1,3	1,3	1,3	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6	0,5
D. hansenii	1,3 **	1,3 **	1,3 **	0,4	0,5	0,4	0,5	0,5	0,4
R. mucilaginosa	1,2 **	1,2 **	1,2 **	0,3	0,4	0,3	0,4	0,4	0,4
B. licheniformis	1,0	1,0	1,0	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
B. subtilis	0,8	0,8	0,8	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
R. fascians	0,5	0,6	0,5	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

Legende siehe Tab. 19a.

Die Primal AC 33 - Medien haben ungepuffert einen pH-Wert von 8,5 (.± 0,3). Ein pH-bedingtes intensiveres Wachstum bei einigen Organismen war auf den pH 6 – gepufferten Primalmedien gegenüber den Medien mit pH-Werten von 8 und 8,5 zu beobachten (Tab. 19d). Dieses zeigte sich auch beim mikrobiellen Wachstum auf kupfer(II)sulfathaltigen Primalmedien (*C. herbarum*, *C. sphaerospermum*, *E. album*, *P. aurantiogriseum*, *D. hansenii* und *R. mucilaginosa*). Dagegen wurden auf kupfer(II)chloridhaltigen Medien mit einem pH-Wert von 8 die Hemmwirkung reduziert (*A. versicolor*, *E. album*, *P. aurantiogriseum* und *P. chrysogenum*). Das Wachstum der Bakterien wurde auf den mit Kupfersalzen versetzten Primal AC 33 – Festmedien durch die verschiedenen pH-Werte nicht beeinflußt.

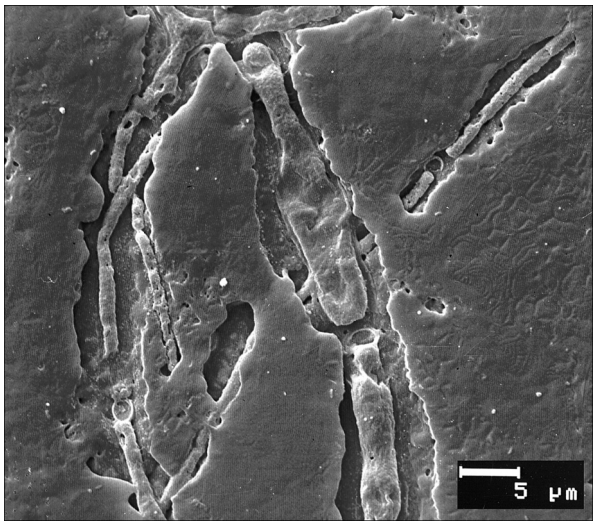
3.4.3. Untersuchungen zum mikrobiellen Angriff auf Polymerfilme und deren Hemmung durch Kupfersalze

Bei Verwendung synthetischer Polymere zur Restaurierung werden diese auf die Objektoberfläche aufgetragen, wodurch sie als Polymerfilme vorliegen. Um praxisnahe Untersuchungen durchzuführen, wurde der mikrobielle Angriff auf Polymerfilme untersucht. Um diese Zerstörung der Polymerfilme weitestgehend zu vermeiden, wurde die wachstumshemmende Wirkung von Kupfer(II)sulfat und Kupfer(II)chlorid auf das mikrobielle Wachstum (Absch. 3.4.2.) eingesetzt, indem die Polymere mit diesen Kupfersalzen versetzt wurden.

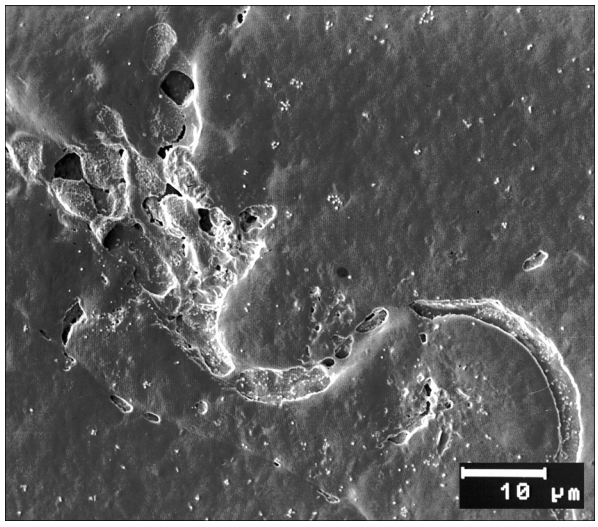
3.4.3.1. Mikrobieller Angriff auf Polymerfilme

Der mikrobielle Angriff auf die synthetischen Polymerfilme war durch die Pilze, Hefen, Bakterien und schwarzen Pilze so intensiv (Abb. 38-43), daß innerhalb des angeimpften Bereiches oftmals keine Reste des Polymerfilms bei der Oberflächenanalyse im Rasterelektronenmikroskop (REM) nachzuweisen waren. Lediglich an den, in der fotografischen Dokumentation überwiegend dargestellten, Randzonen waren noch Polymerfilme zu erkennen. Bezüglich der Intensität der Zerstörung bzw. des Wachstums von Mikroorganismen auf und in den Polymerfilmen ist es möglich Unterschiede zwischen verschiedenen synthetischen Polymeren herauszustellen.

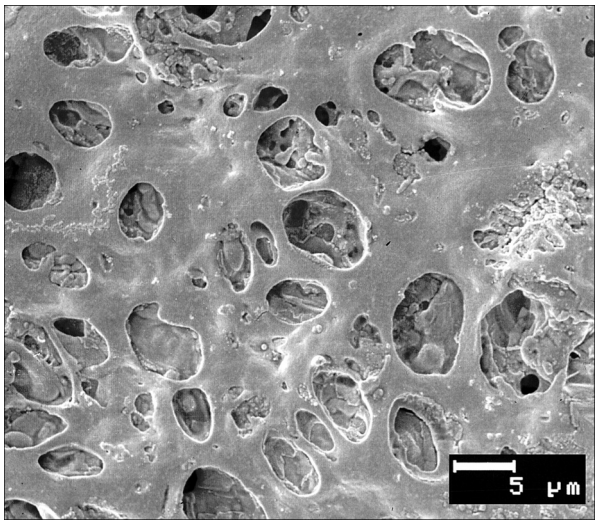
Abb. 38: Mikrobielles Wachstum auf und in den zum Teil zerstörten oder durchgehend besiedelten Klucel E - Polymerfilmen. Die Inkubationszeit betrug 8 Wochen bei 18 ^{O}C. Vergrößerung angegeben in ⊢⊣ µm.



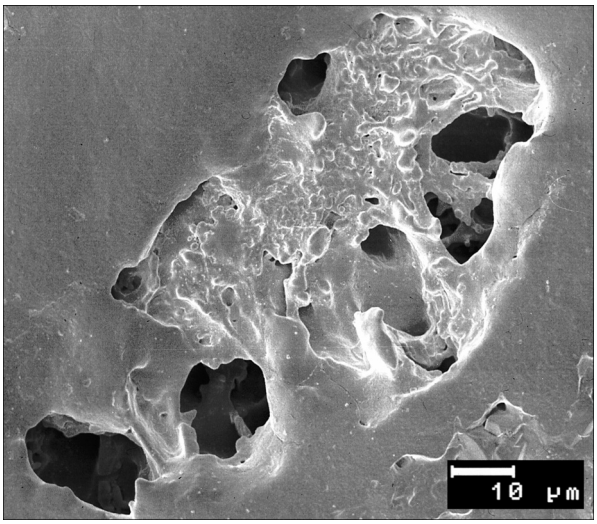
a. *P. aurantiogriseum* auf Klucel E



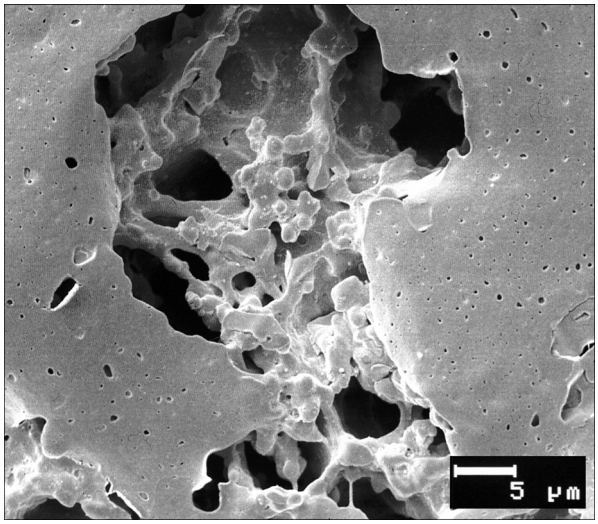
b. *T. longibrachiatum* auf Klucel E



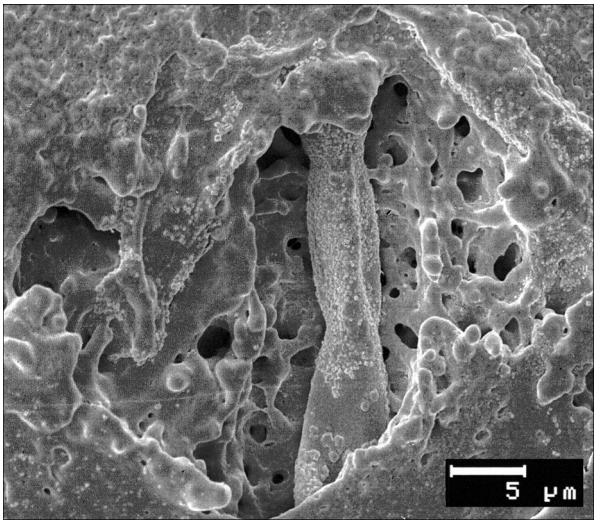
c. *H. dematioides* auf Klucel E



d. C 4 auf Klucel E

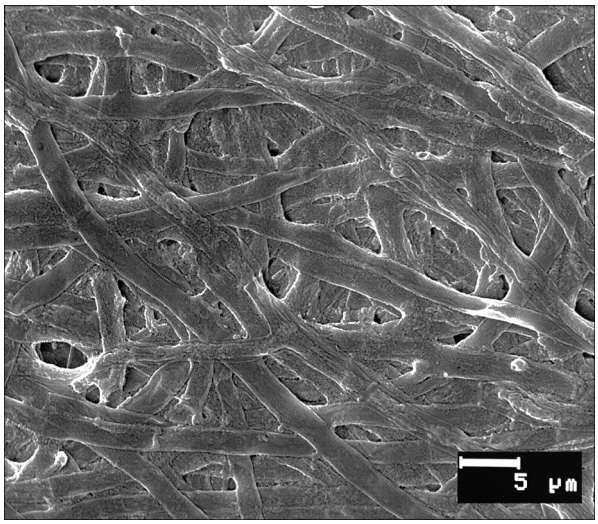


e. D 3 auf Klucel E

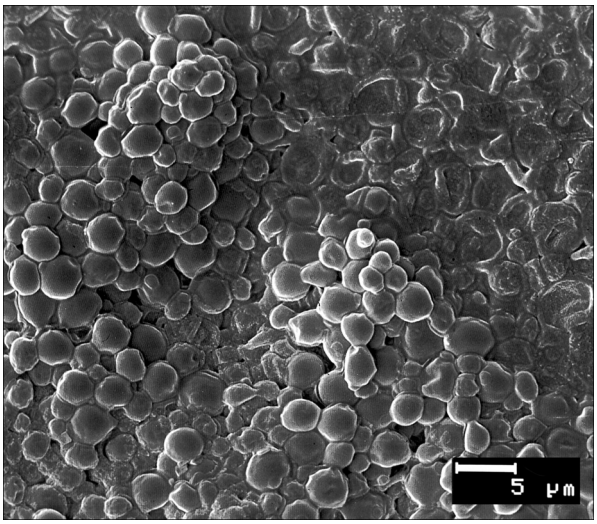


f. D 4 auf Klucel E

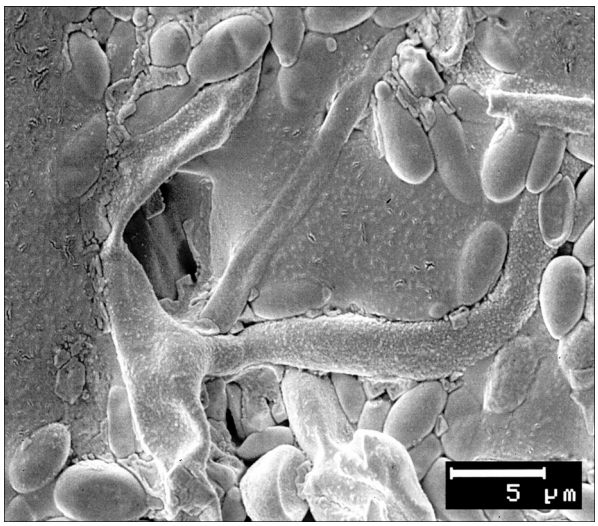
Abb. 39: Mikrobielles Wachstum auf und in den zum Teil zerstörten oder durchgehend besiedelten Mowilith DM 5 - Polymerfilmen. Die Inkubationszeit betrug 8 Wochen bei 18 ^{O}C. Vergrößerung angegeben in ⟝⟞ µm.



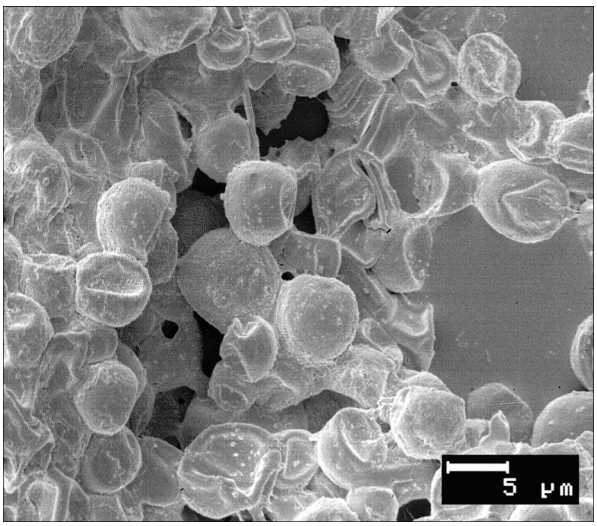
a. *T. longibrachiatum* auf Mowilith DM 5



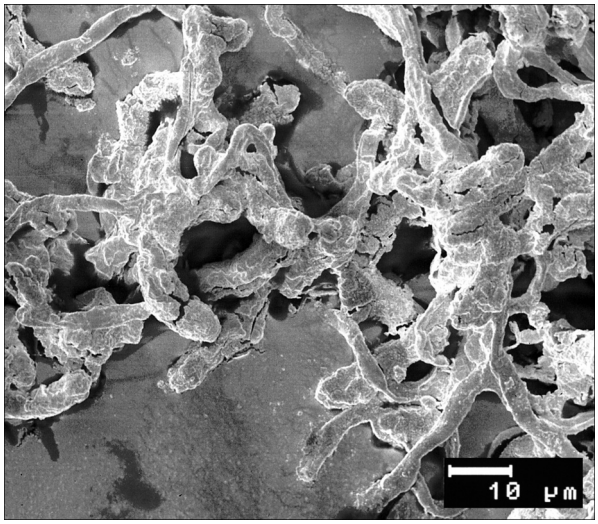
b. *R. mucilaginosa* auf Mowilith DM 5



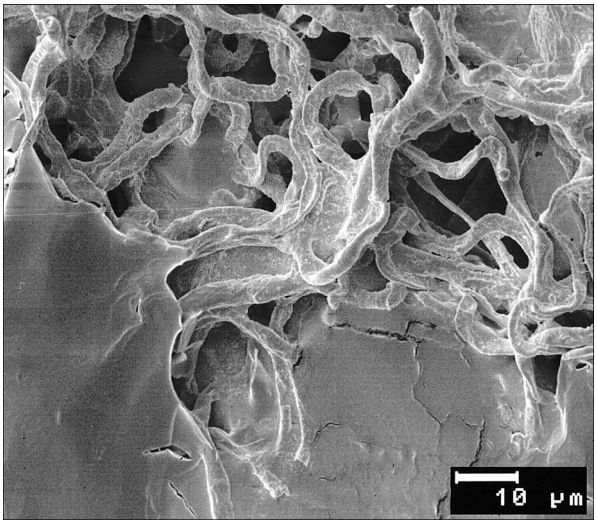
c. *E. jeanselmei* auf Mowilith DM 5



d. *S. petricola* auf Mowilith DM 5

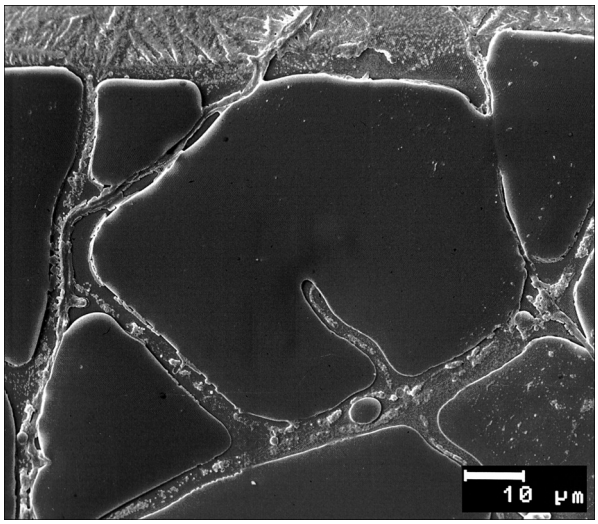


e. *T. abietis* auf Mowilith DM 5

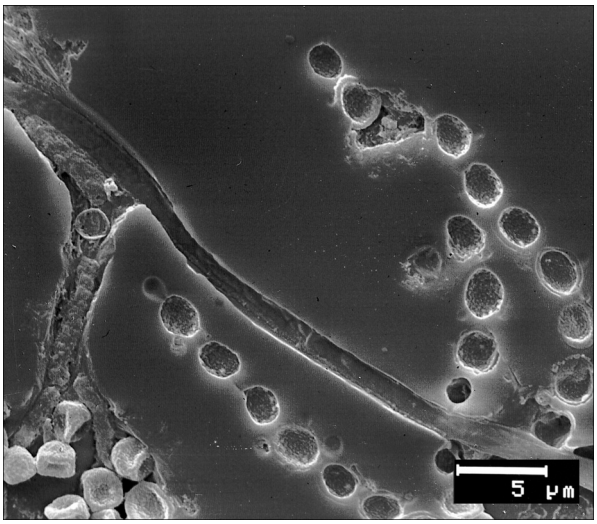


f. C 4 auf Mowilith DM 5

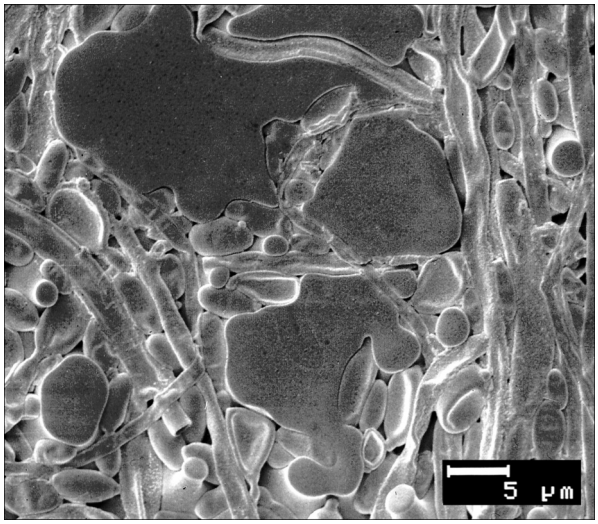
Abb. 40: Mikrobielles Wachstum auf und in den zum Teil zerstörten oder durchgehend besiedelten Mowilith 20 - Polymerfilmen. Die Inkubationszeit betrug 8 Wochen bei 18 ^{O}C. Vergrößerung angegeben in ⟷ µm.



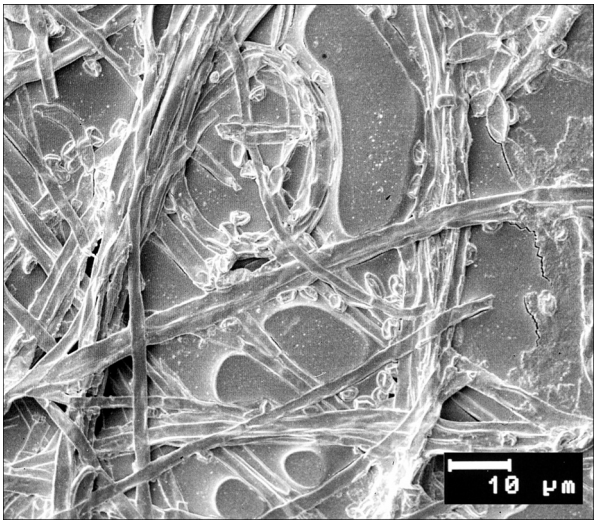
a. *A. versicolor* auf Mowilith 20



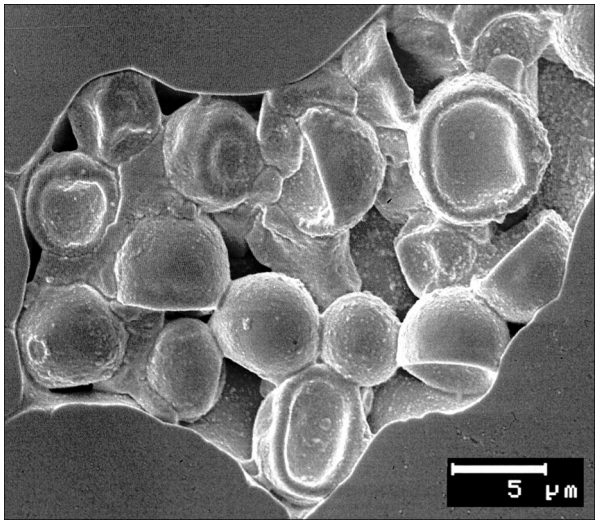
b. *C. sphaerospermum* auf Mowilith 20



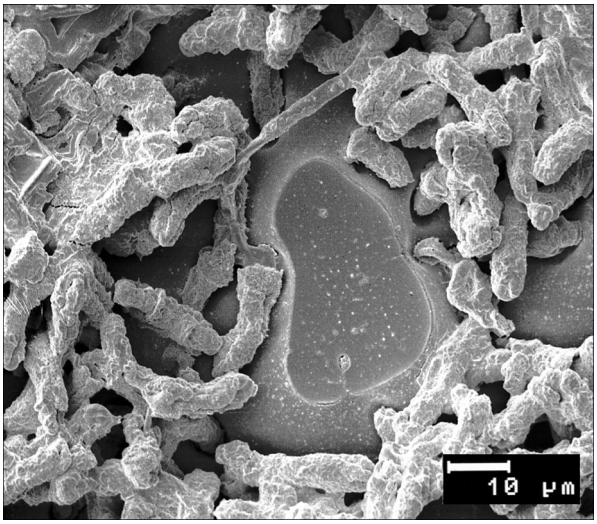
c. *E. jeanselmei* auf Mowilith 20



d. *E. moniliae* auf Mowilith 20

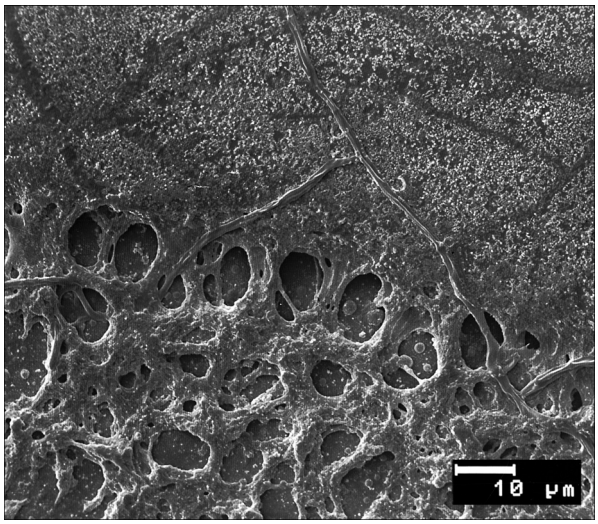


e. *S. petricola* auf Mowilith 20

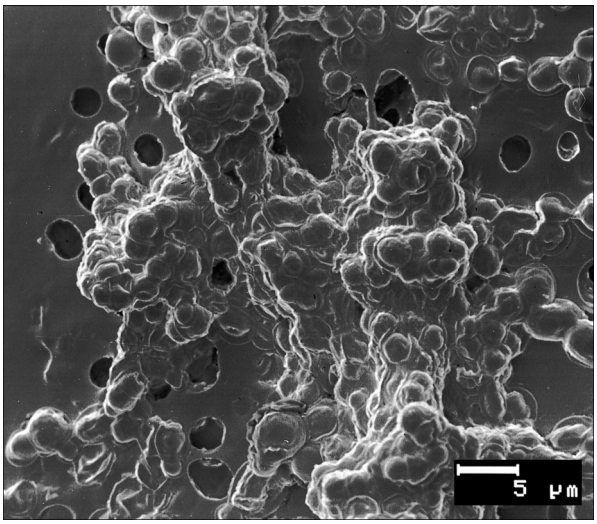


f. *T. abietis* auf Mowilith 20

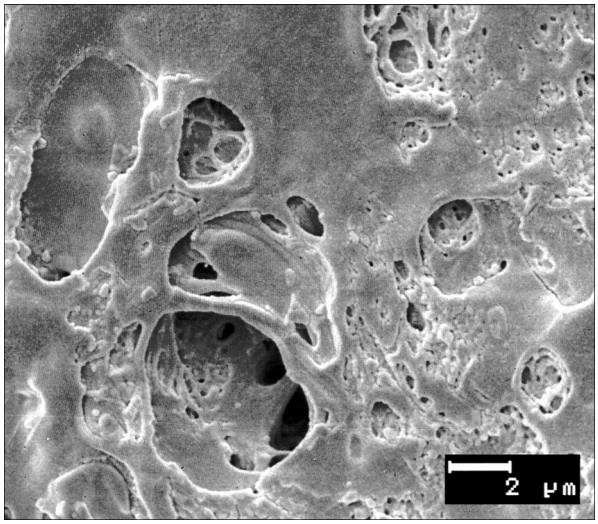
Abb. 41: Mikrobielles Wachstum auf und in den zum Teil zerstörten oder durchgehend besiedelten Mowiol 4-98 - Polymerfilmen. Die Inkubationszeit betrug 8 Wochen bei 18 ^{O}C. Vergrößerung angegeben in ⊢⊣ µm.



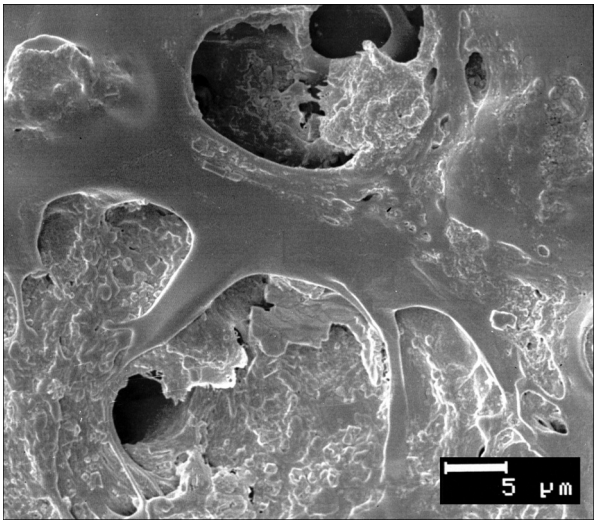
a. *A. versicolor* auf Mowiol 4-98



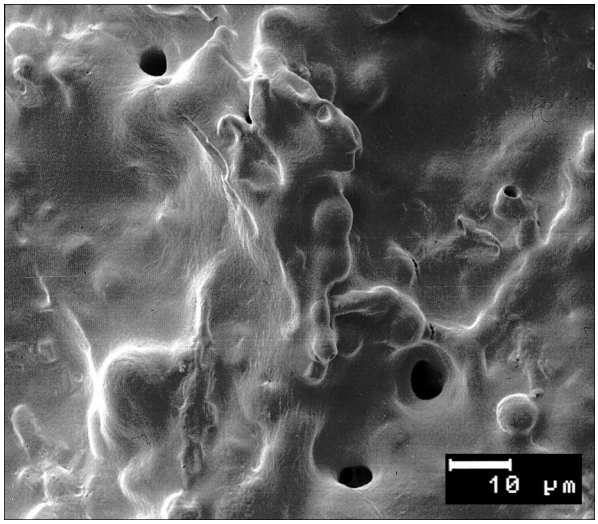
b. *R. mucilaginosa* auf Mowiol 4-98



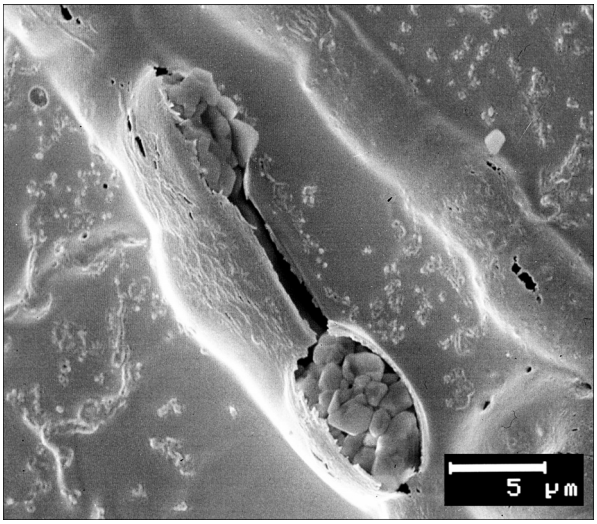
c. *H. dematioides* auf Mowiol 4-98



d. A 5 auf Mowiol 4-98

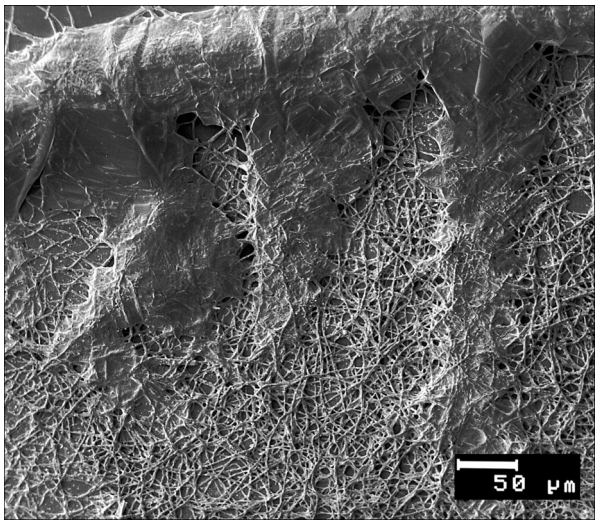


e. D 2 a auf Mowiol 4-98

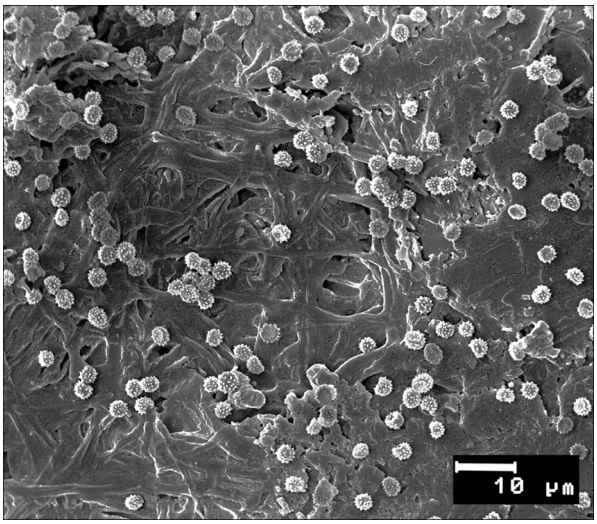


f. D 17 auf Mowiol 4-98

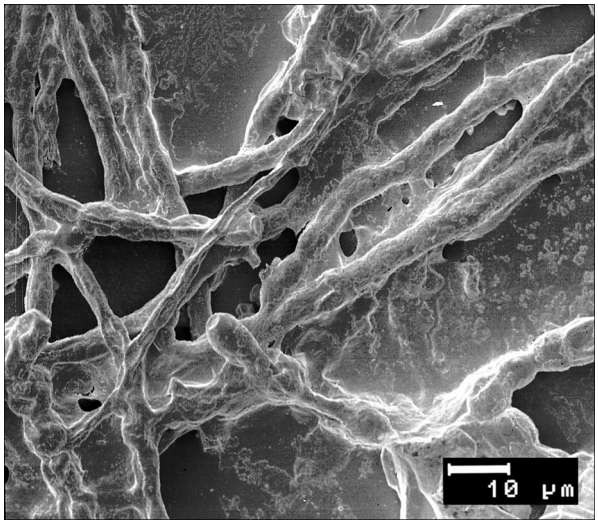
Abb. 42: Mikrobielles Wachstum auf und in den zum Teil zerstörten oder durchgehend besiedelten Paraloid B-72 - Polymerfilmen. Die Inkubationszeit betrug 8 Wochen bei 18 ^{O}C. Vergrößerung angegeben in ⊢⊣ µm.



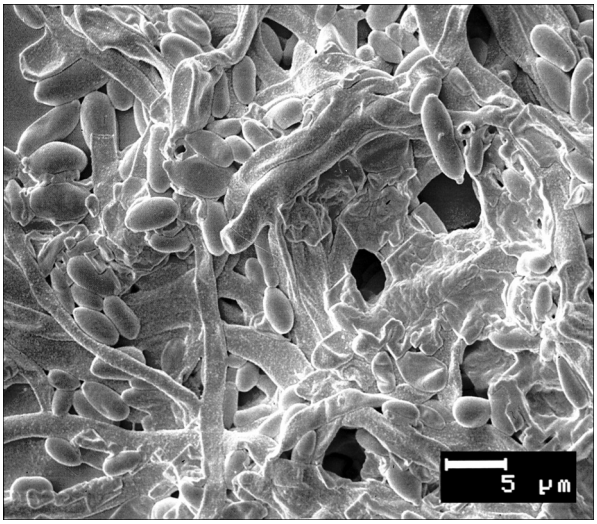
a. *A. versicolor* auf Paraloid B-72



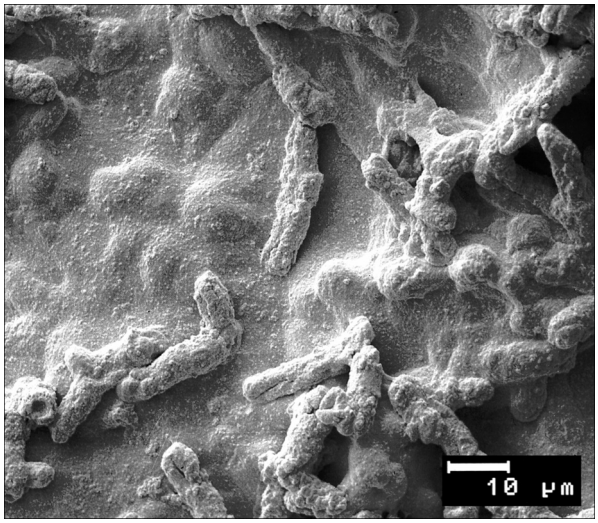
b. *T. longibrachiatum* auf Paraloid B-72



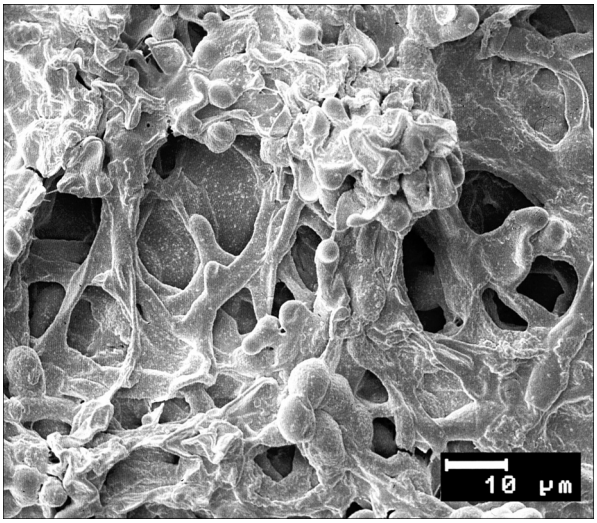
c. *Coniosporium* sp. auf Paraloid B-72



d. *E. jeanselmei* auf Paraloid B-72

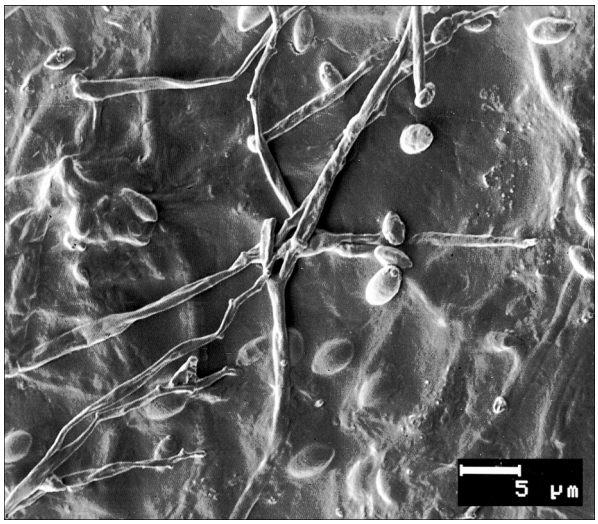


e. *T. abietis* auf Paraloid B-72

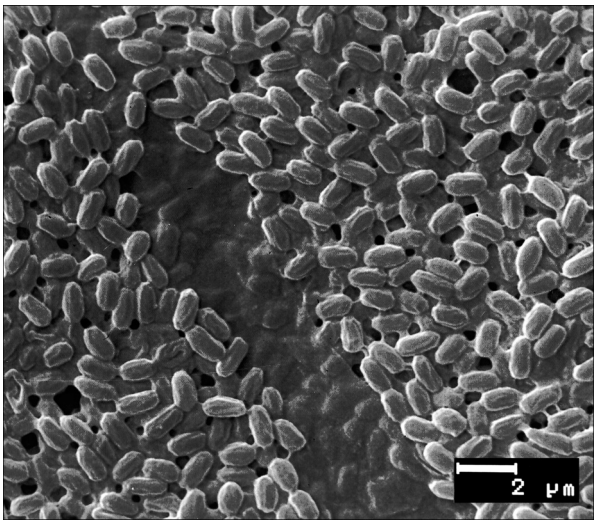


f. B 3 auf Paraloid B-72

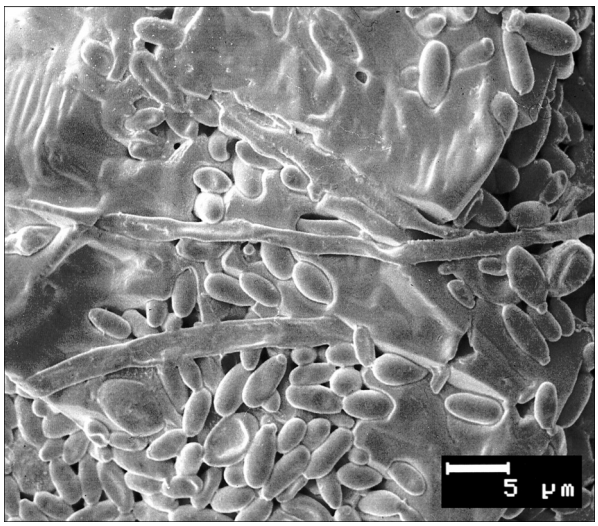
Abb. 43: Mikrobielles Wachstum auf und in den zum Teil zerstörten oder durchgehend besiedelten Primal AC 33 - Polymerfilmen. Die Inkubationszeit betrug 8 Wochen bei 18 ^{O}C. Vergrößerung angegeben in ⊢⊣ µm.



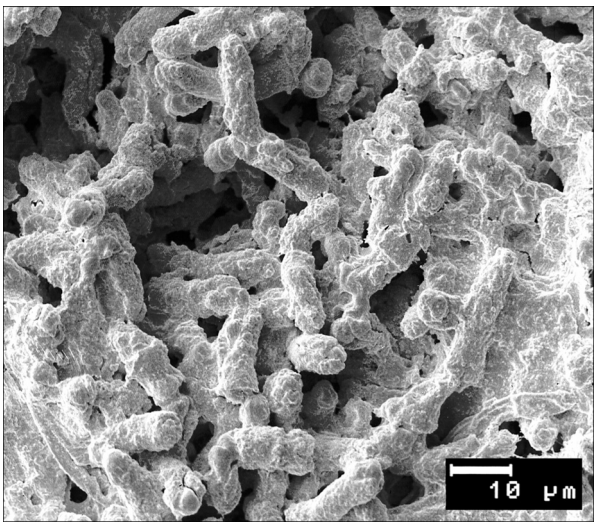
a. *E. album* auf Primal AC 33



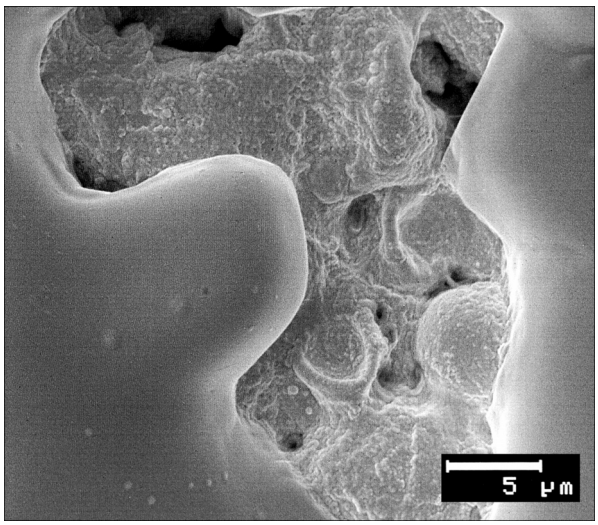
b. *B. licheniformis* auf Primal AC 33



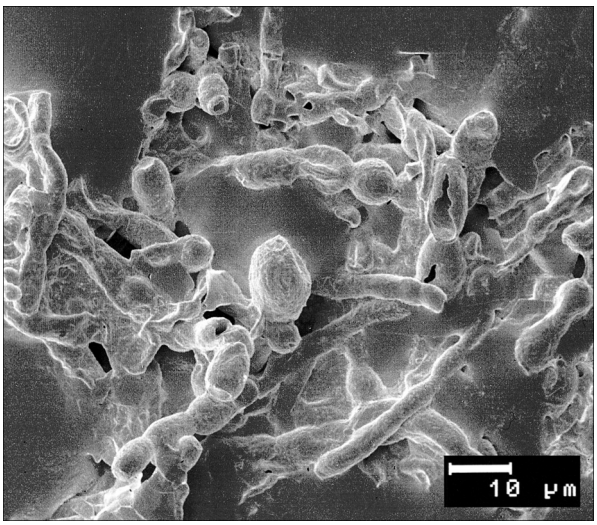
c. *E. jeanselmei* auf Primal AC 33



d. *T. abietis* auf Primal AC 33



e. A 5 auf Primal AC 33



f. D 2 a auf Primal AC 33

Das insgesamt stärkste mikrobielle Wachstum wurde auf **Mowiol 4-98** - Polymerfilmen beobachtet. Alle im REM analysierten Proben belegen das besonders intensive Wachstum der Mikroorganismen auf diesem Polymer. Die hier exemplarisch dargestellten Abbildungen (Abb. 41a-f) veranschaulichen nur einen Teil der erzielten Resultate. Die Zerstörung bzw. das Wachstum war innerhalb der angeimpften Bereiche immer flächendeckend. Bei dem Wachstum von *A. versicolor* auf Mowiol 4-98 ist besonders gut die intensive Zerstörung des Polymerfilms im angeimpften Bereich und der schon angegriffene Polymerfilm am Rand zu erkennen (Abb. 41a). Daß die Mikroorganismen auch unterhalb der Polymeroberfläche wachsen, und damit die Filme zerstören, veranschaulicht das Wachstum von *R. mucilaginosa* (Abb. 41b), *H. dematioides* (Abb. 41c), A 5 (Abb. 41d), D 2 a (Abb. 41e) und D 17 (Abb. 41f) auf Mowiol 4-98.

Fast genauso intensiv war die mikrobielle Zerstörung der Polymerfilme aus **Mowilith DM 5** (Abb. 39a-f) und **Mowilith 20** (Abb. 40a-f), wobei sie oftmals durchgehend durch die Mikroorganismen überwachsen und stark zerstört waren. *T. longibrachiatum* (Abb. 39a) und *R. mucilaginosa* (Abb. 39b) wuchsen flächendeckend auf Mowilith DM 5, wobei Reste des Polymerfilms nicht mehr zu erkennen waren. Das mikrobielle Wachstum von *E. jeanselmei* (Abb. 39c), *S. petricola* (Abb. 39d), *T. abietis* (Abb. 39e) und C4 (Abb. 39f) auf Mowilith DM 5 veranschaulicht sehr gut, daß die Organismen in den Polymerfilm hinein bzw. unterhalb der Polymeroberfläche wachsen. Das Wachstum von *A. versicolor* (Abb. 40a), *C. sphaerospermum* (Abb. 40b), *E. jeanselmei* (Abb. 40c), *E. moniliae* (Abb. 40d), *S. petricola* (Abb. 40e) und *T. abietis* (Abb. 40f) veranschaulicht die Zerstörung der Polymeroberfläche der Mowilith 20 – Filme durch Hyphen und Sporen. Die mikrobielle Zerstörung der Polymerfilme aus Mowilith DM 5 und Mowilith 20 war gleich intensiv. *E. jeanselmei* (Abb. 39c und 40c), *S. petricola* (Abb. 39d und 40e) und *T. abietis* (Abb. 39e und 40f) zeigten ähnliche Zerstörungsintensitäten auf Mowilith DM 5 und Mowilith 20. Es waren nur noch vereinzelt Reste des intakten Films zu erkennen.

Die mikrobielle Zerstörung der **Klucel E** - Polymerfilme war intensiv aber oftmals nicht so flächendeckend wie auf Mowiol 4-98, Mowilith DM 5 oder Mowilith 20. Die Ergebnisse zeigen, daß die Mikroorganismen auch dieses Polymer als Nahrungsquelle nutzen und in und unter der Polymeroberfläche wachsen (Abb. 38a-f). Das Wachstum der Hyphen in den Polymerfilmen aus Klucel E ist bei *P. aurantiogriseum* (Abb. 38a) und *T. longibrachiatum* (Abb. 38b) besonders gut zu erkennen. Daß die Organismen auch unterhalb der Polymeroberfläche intensiv

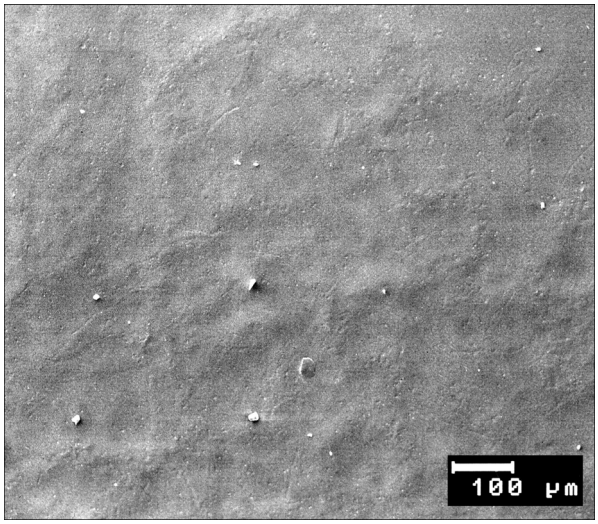
wachsen und sie hierdurch zerstören, wird durch das Wachstum von *H. dematioides* (Abb. 38c), C 4 (Abb. 38d), D 3 (Abb. 38e) und D 4 (Abb. 38f) besonders deutlich.

Auch die Polymerfilme aus **Primal AC 33** und **Paraloid B-72** wurden durch alle Mikroorganismen angegriffen, aber die Zerstörung der Polymeroberfläche war überwiegend auf den angeimpften Bereich beschränkt und insgesamt nicht so intensiv wie auf den anderen Polymeren. Trotz der geringeren Intensität wiesen einige Organismen ein flächendeckendes Wachstum auf. Die prägnantesten Beispiele der Zerstörung wurden ausgewählt. Während *B. licheniformis* ein flächendeckendes Wachstum von Bakterien auf Primal AC 33 (Abb. 43b) zeigt, wird durch *E. album* sehr gut das Pilzwachstum im Polymerfilm verdeutlicht (Abb. 43a). Das mikrobielle Wachstum von A 5 (Abb. 43e) und D 2 a (Abb. 43f) auf Primal AC 33 veranschaulicht sehr gut, daß die Organismen in den Polymerfilm hinein bzw. unterhalb der Polymeroberfläche wachsen. Für *A. versicolor* (Abb. 42a), *T. longibrachiatum* (Abb. 42b), *Coniosporium* sp. (Abb. 42c) und B 3 (Abb. 42f) wurde ein flächendeckendes Wachstum auf und im Paraloid B-72- Polymerfilm nachgewiesen. *E. jeanselmei* und *T. abietis* zeichneten sich durch ein sehr gutes Wachstum auf beiden Acrylatfilmen aus. *E. jeanselmei* wuchs auf Primal AC 33 (Abb. 43c) und auf Paraloid B-72 (Abb. 42d) in vergleichbarer Intensität. Hierbei war der Grad der Zerstörung durch *E. jeanselmei* auf den Acrylaten vergleichbar mit denen aus Mowilith DM 5 (Abb. 39c), Mowilith 20 (Abb. 40c) und Mowiol 4-98. Bei *T. abietis* wurde ein etwas intensiveres Wachstum auf Primal AC 33 (Abb. 43d) als auf Paraloid B-72 (Abb. 42e) bei der Analyse mit dem REM beobachtet.
Bei den Untersuchungen fiel auf, daß die Zerstörung aller Polymerfilme durch schwarze Pilze insgesamt etwas intensiver war als durch Pilze, Hefen und Bakterien.

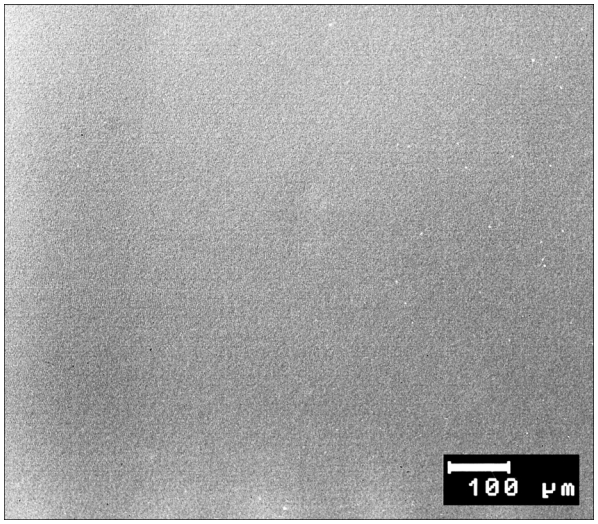
3.4.3.2. Hemmung des mikrobiellen Wachstums auf Polymerfilmen durch Kupfersalze

Das mikrobielle Wachstum auf Polymerfilmen wurde fast vollständig durch Kupfer(II)sulfat und Kupfer(II)chlorid gehemmt (Abb. 44a-j). Dies wird anhand einer Auswahl verdeutlicht, wobei besonders diejenigen Polymerfilme dargestellt sind, auf denen noch mikrobielles Wachstum nachzuweisen war.

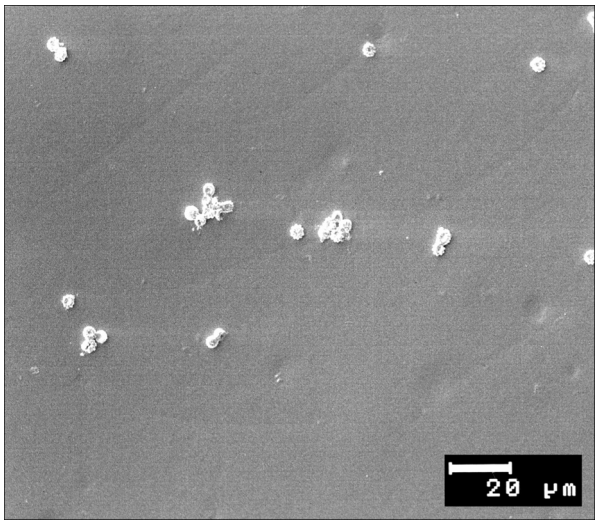
Abb. 44a-j: Hemmung des mikrobiellen Wachstums auf Polymerfilmen durch Kupfersalze [0,1 %]. Die Inkubationszeit betrug 8 Wochen bei 18 ^{O}C.



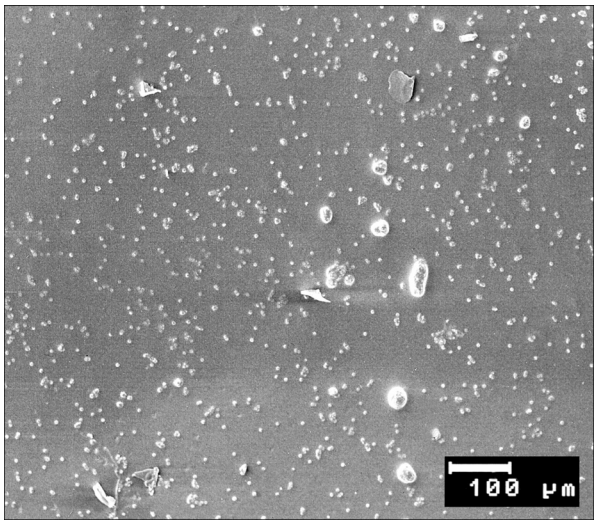
a. *A. versicolor* auf kupfer(II)sulfathaltigem Klucel E



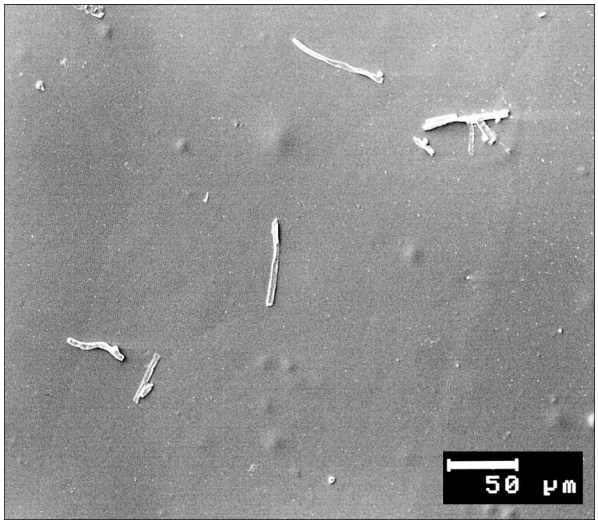
b. *A. versicolor* auf kupfer(II)chloridhaltigem Klucel E



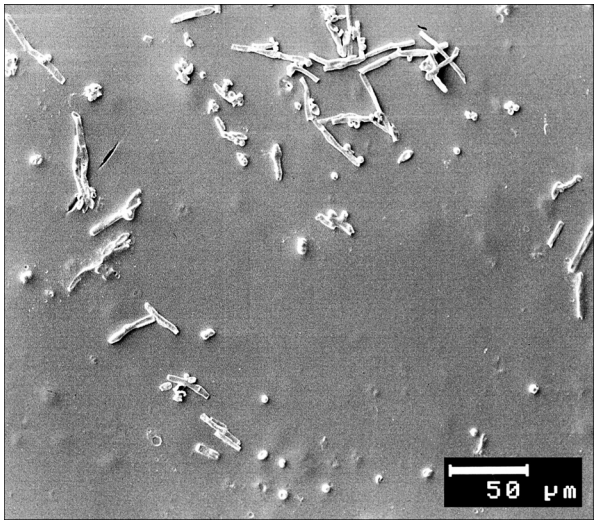
c. *A. niger* auf kupfer(II)sulfathaltigem Mowiol 4-98



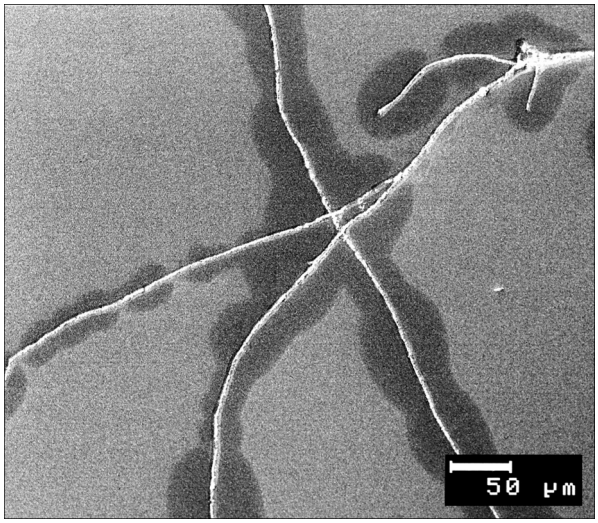
d. *A. niger* auf kupfer(II)chloridhaltigem Mowiol 4-98



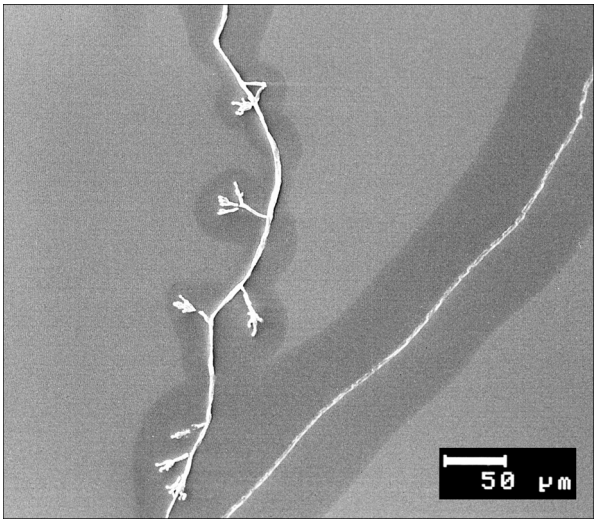
e. *C. sphaerospermum* auf kupfer(II)sulfathaltigem Mowiol 4-98



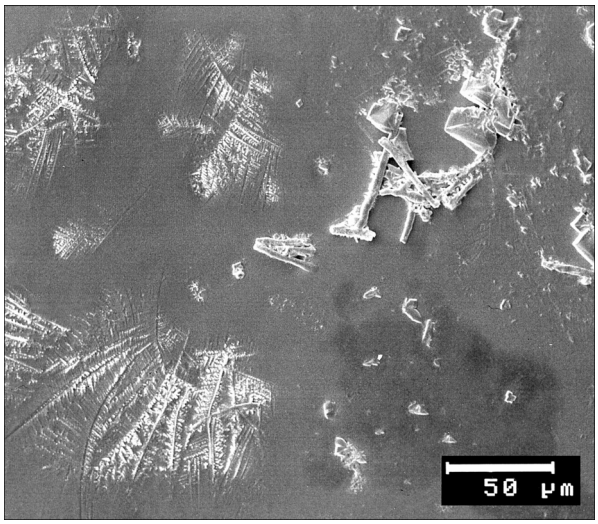
f. *C. sphaerospermum* auf kupfer(II)chloridhaltigem Mowiol 4-98



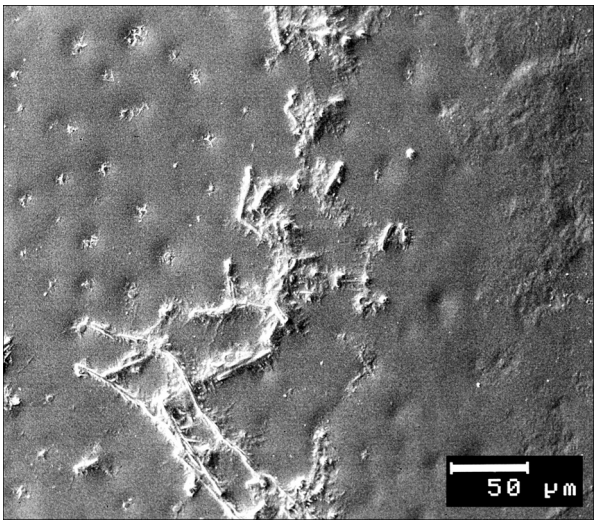
g. *P. chrysogenum* auf kupfer(II)sulfathaltigem Mowilith 20



h. *P. chrysogenum* auf kupfer(II)chloridhaltigem Mowilith 20



i. *C. sphaerospermum* auf kupfer(II)sulfathaltigem Primal AC 33



j. *C. sphaerospermum* auf kupfer(II)chloridhaltigem Primal AC 33

Auf Klucel E Polymerfilmen wurde das Wachstum von *A. versicolor* durch Kupfer(II)sulfat und Kupfer(II)chlorid (Abb. 44a und b) vollständig gehemmt. Hingegen wurde auf Mowiol 4-98 noch vereinzelt sehr geringes Wachstum durch *A. niger* (Abb. 44c und d) und *C. sphaerospermum* (Abb. 44e und f) nachgewiesen, was allerdings keine Zerstörung der Polymerfilme zur Folge hatte. Während noch geringes Wachstum von *P. chrysogenum* auf Mowilith 20 beobachtet wurde (Abb. 44g und h), hemmten die Kupfersalze das Wachstum von *C. sphaerospermum* auf Primal AC 33 fast vollständig (Abb. 44i und j).

Dabei fiel auf, daß beide Kupfersalze eine vergleichbar intensive Hemmwirkung auf das mikrobielle Wachstum auf den Polymerfilmen ausübten.

4. Diskussion

4.1. Anwendungsbereiche synthetischer Polymere

Kunststoffe haben in den letzten Jahren in vielen Bereichen klassische natürliche Materialien ersetzt. Einige der Gründe hierfür sind bessere Produkteigenschaften und größere Stabilität und Flexibilität im Vergleich zu Materialien natürlicher Herkunft. Synthetische Polymere gelten allgemein als sehr beständig gegenüber biologischem Abbau. Deshalb werden diese Materialien auch als Verpackungsmaterial, Werkstoffe oder als Oberflächenschutz (z. B. in Form von Lacken) eingesetzt. Wie vorliegende Ergebnisse und andere wissenschaftliche Untersuchungen zeigten, können diese Materialien mikrobiell abgebaut werden. Dieser Abbau ist einerseits auf Grund der wirtschaftlichen Verluste unerwünscht, andererseits jedoch zur Reduktion von Umweltbelastungen durch Kunststoffe erwünscht.

Der biologische Abbau von synthetischen Polymeren kann aus verschiedenen Perspektiven betrachtet werden. Aus Sicht der Materialprüfung sind synthetische Polymere relativ anfällig für eine biologisch verursachte Zerstörung. Bereits kleine, durch mikrobiellen Befall verursachte Fehlstellen im Material können ein Produkt unbrauchbar machen. Deshalb wird bei Tests zur biologischen Zerstörung oftmals nicht untersucht, welcher Bestandteil abgebaut wird, sondern nur ob ein synthetisches Polymer mikrobiell angegriffen wird oder nicht. In diesen Tests wird auch die Wirksamkeit zugesetzter Biozide in synthetischen Polymeren geprüft (Gillat und Cresswell, im Druck; Kaplan et al., 1970; Kelley und Allsopp, 1987; Walters, 1977). Vom ökologischen Standpunkt aus betrachtet sind synthetische Polymere als biologisch sehr inert zu bezeichnen. Überall sind Kunststoffverpackungen zu finden, wodurch der Eindruck erweckt wird, diese Materialien sind beliebig lange stabil. Dabei können biologisch abbaubare Verpackungsstoffe (Ianotti et al., 1990; Glover, 1993; Potts, 1984; Seal, 1988) den Abfallberg verkleinern. In der Medizin werden für Prothesen absolut inerte synthetische Polymere benötigt, die auch durch jahrelangen Kontakt mit Enzymen nicht verändert werden. Andererseits werden in diesem Bereich auch biologisch vollständig abbaubare synthetische Polymere mit einer exakt definierten Abbauzeit eingesetzt. Dazu zählen Prothesen mit kurzfristiger Stützfunktion (Nähfäden, Nägel, Schrauben und Platten) und Polymerimplantate zur dosierten Freigabe pharmazeutischer Wirkstoffe (Kopecek und Ulbrich, 1983; Zaikov, 1989). In der Denkmalpflege werden synthetische Polymere zur Festigung und Verdichtung poröser Oberflächen, zum Schutz gegenüber Verschmutzungen, Verfärbungen, Verwitterungserscheinungen, Graffiti und anderen Umwelteinflüssen verwendet. Deshalb sollten sie mikrobiell nicht abgebaut werden, um weiteren Substanzverlust der Objekte zu verhindern. Obwohl synthetische Polymere für die verschiedenen Bereiche mit unterschiedlichen

Funktionen eingesetzt werden, handelt es sich dabei um die gleichen Materialien, die eventuell mit zusätzlichen Additiven für die entsprechenden Anforderungen angepaßt wurden.

4.2. Methoden und Mikroorganismen zur Untersuchung des mikrobiellen Abbaus synthetischer Polymere

In genormten Testmethoden zum mikrobiellen Abbau synthetischer Polymere (ASTM G 21-90, 1990; ASTM G 22-76, 1990; ASTM G 29-90, 1990; ISO 846, 1997; DIN 53739, 1994) werden überwiegend Pilze als Testorganismen (Tab. 20) eingesetzt, ungeachtet der verschiedenen synthetischen Polymere und Einsatzgebiete, für die diese Materialien vorgesehen sind. Ein Zusammenschluß auf internationaler Ebene von Industrie, Universitäten und Instituten führte zur Bildung der International Biodeterioration Research Group (IBRG). Diese führt internationale Ringtests durch (Augusta et al., 1992; Müller et al., 1992; Pantke und Seal, 1990; Seal und Pantke, 1986, 1988 und 1990). Die ISO 846 (1997, vorher DIN 53739, 1994) basiert auf diesen mehrjährigen laborübergreifenden Untersuchungen der IBRG hinsichtlich der Bioabbaubarkeitsprüfung von synthetischen Polymeren. Zur Untersuchung des biologischen Abbaus synthetischer Polymere wurden neben diesen standardisierten Testmethoden weitere Methoden zur Materialprüfung entwickelt, die teilweise auch die Wirksamkeit von Zusätzen untersuchen (Albertsson und Karlsson, 1990; Augusta et al., 1993; Becker und Gross, 1974; Huang, 1985; Hueck, 1974; Kay et al., 1991; Kelley und Livingstone, 1991; Kelley und Yaghmaie, 2001; Müller et al., 1994; Pantke, 1977 und 1996; Potts et al., 1973b; Santoro und Koestler, 1991; Tilstra und Johnsonbaugh, 1993). Strukturänderungen der synthetischen Polymere werden mit Infrarotspektroskopie(IR), Dünnschichtchromatographie, Gelpermeationschromatographie (GPC) und Molekulargewichtsverteilung nachgewiesen. Außerdem haben sich manometrische Messungen (Burgess und Darby, 1965; Cavett und Woodrow, 1968; Gu et al., 1993; Kaplan, 1964; Pankhurst und Davies, 1968; Pankhurst et al., 1972; Pantke, 1970 und 1973; Schwartz, 1963; Tsuchii et al., 1985) und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen (Charola und Koestler, 1986) bewährt. Testverfahren können durch Luftfeuchtigkeit, Temperatur, Mikroorganismen (Herkunft, Rein- oder Mischkulturen), Impfdichte und Anordnung der Proben beeinflußt werden (Burgess und Darby, 1965; Hazeu, 1967; Jones, 1968; Klausmeier, 1972; Martens und Domsch, 1981; Osmon et al., 1972; Wälchli und Zinkernagel, 1966).

Tab. 20: In Standardtests zum Abbau synthetischer Polymere und in vorliegender Arbeit eingesetzte Mikroorganismen.

Testorganismen	ASTM G 21 – 90 (1990)	ASTM G 22 – 76 (1990)	DIN 53739 (1994)	ISO 846 (1997)	IBRG Ringtest (Seal und Pantke,1986; Pantke und Seal, 1990)	vorliegende Arbeit *
Aspergillus niger	+		+	+	+	+
Aspergillus versicolor						+
Aureobasidium pullulans	+					+
Chaetomium globosum	+		+	+	+	
Cladosporium herbarum						+
Cladosporium sphaerospermum						+
Conisporium sp.						+
Engyodontium album						+
Exophiala jeanselmei						+
Exophiala moniliae						+
Gliocladium virens	+		+	+	+	
Hormonema dematioides						+
Paecilomyces varotii			+	+	+	
Penicillium aurantiogriseum						+
Penicillium chrysogenum						+
Penicillium funiculosum	+		+	+	+	
Sarcinomyces petricola						+
Trichoderma longibrachiatum						+
Trichoderma viride					+	
Trimmatostroma abietis						+
Rhodotorula mucilaginosa						+
Debaryomyces hansenii						+
Bacillus licheniformis						+
Bacillus subtilis						+
Pseudomonas aeruginosa		+	+	+	+	
Rhodococcus fascians						+

* nur identifizierte Mikroorganismen

4.2.1. Untersuchungsbedingungen der vorliegenden Arbeit und deren Optimierung

Neben weit verbreiteten Mikroorganismen (*A. niger, P. chrysogenum* und *A. versicolor*) und Spezialisten für bestimmte Naturstoffe (*T. longibrachiatum*) wurden auch schwarze Pilze eingesetzt, deren mikrobieller Angriff auf synthetische Polymere bislang nur mit *A. pullulans* auf Styren untersucht wurde (Cox et al., 1993 und 1996). Vorliegende Untersuchungen mit insgesamt 29 Mikroorganismen (Tab. 3 und 4) und 8 synthetischen Polymeren (Tab. 1) verdeutlichen, daß die Mikroorganismen unterschiedlich intensiv die

synthetischen Polymeren angreifen und somit ein zu gering gewähltes Organismenspektrum zu Fehlinterpretationen führen kann. Erst dieses Organismenspektrum, mit Vorkommen von Norddeutschland über Rußland bis Namibia, ermöglicht aus mikrobiologischer Sicht Empfehlungen hinsichtlich des Einsatzes synthetischer Polymere an kulturhistorischen Objekten. Deshalb wird empfohlen, in Untersuchungen zum Polymerabbau (ISO 846, 1997; ASTM G 21-90, 1990; ASTM G 22-76, 1990) das Organismenspektrum zu erweitern.

Zur Optimierung wissenschaftlicher Untersuchungen zum Polymerabbau wurden verschiedene Methoden eingesetzt und Versuchsbedingungen variiert. Die kontinuierliche und präzise Datenübermittlung über die gesamte Versuchsdauer ist ein Vorteil der Respirationsmessungen (Absch. 3.1.2.1. und 3.1.2.2.) gegenüber anderen Untersuchungsmethoden. Hierdurch sind Änderungen der mikrobiellen Wachstumsintensität in synthetischen Polymeren innerhalb des Versuchszeitraumes nachweisbar, wobei verschiedene Organismengruppen direkt miteinander verglichen werden können. Außerdem kann die Versuchsdauer optimiert werden, deren Relevanz durch vorliegende Resultate deutlich wird.

Untersuchungen mit Festmedien (Absch. 3.1.2.3. und 3.1.2.4.) verdeutlichen die Wachstumsintensität der Mikroorganismen auf Polymermedien. Ergänzend kann der Einfluß synthetischer Polymere auf die Wuchsformen der Mikroorganismen (Absch. 3.1.2.4.) durch Betrachtung mittels Stereomikroskop ermittelt werden. Der Untersuchungszeitraum sollte mindestens drei bis sechs Wochen betragen, da ansonsten Fehlinterpretationen nicht ausgeschlossen werden können.

Es wurden verschiedene Kultivierungsformen (Flüssig- und Festmedien) zur Untersuchung des mikrobiellen Angriffs synthetischer Polymere eingesetzt, um deren Einflußnahme zu ermitteln. Die Vermutung, daß in Flüssigkultur Inhaltstoffe aus den Polymeren frei gesetzt werden, die mikrobielles Wachstum beeinflussen, wurde durch die Beobachtungen widerlegt, denn beide Untersuchungsmethoden führten abschließend zu gleichen Resultaten. Allerdings wurde unerwarteter Weise festgestellt, daß innerhalb der Versuchszeiträume die Respirationsmessungen zu teilweise anderen Ergebnissen führten als auf Festmedien. Somit wurde durch Kombination beider Methoden eine Optimierung der Resultate erzielt. Eine Verlängerung der Inkubationszeiten für genormte Methoden zum mikrobiellen Abbau wird auf Grund vorliegender Ergebnisse empfohlen, wie es auch von Pantke und Seal (1990) und Seal und Pantke (1990) für alle Prüforganismen als sinnvoll angesehen wird.

Synthetische Polymere werden zur Restaurierung und Konservierung von Kulturgütern auf die Oberfläche des Objektes aufgetragen. Hierdurch wird die Objektoberfläche gefestigt, wodurch eine Schutzschicht in Form eines Polymerfilms entsteht, der auch als Schutz vor

Graffitimalereien eingesetzt wird (Koestler und Santoro, 1988). Durch diese Exposition an Objekten sind Polymerfilme den Angriffen durch Umweltfaktoren und Mikroorganismen ausgesetzt. Auf Grund dessen sind die durch Mikroorganismen verursachten Zerstörungen der Polymerfilme ein bedeutender Nachweis. Indem sowohl der Grad der Zerstörung an der Oberfläche als auch in tieferen Bereichen deutlich wird, ist die Analyse der Polymerfilme im Rasterelektronenmikroskop aus wissenschaftlicher Sicht eine bedeutende Ergänzung zu den anderen eingesetzten Methoden (Absch. 3.4.3.1.). Der Verzicht auf zusätzliche Mineralsalze in den Polymerfilmen unterstreicht die Intensität des mikrobiellen Abbaus.

Warum unterschiedliche Polymerkonzentrationen?

Zur Optimierung wissenschaftlicher Untersuchungen wurden unterschiedliche Polymerkonzentrationen eingesetzt. Hierdurch wurde getestet, ob eine höhere Polymerkonzentration das mikrobielle Wachstum beschleunigt. Vielfach wird vermutet, daß Additive in synthetischen Polymeren besonders zu Versuchsbeginn intensiver von Mikroorganismen als Substrat genutzt werden als die Hauptbestandteile. Durch eine höhere Polymerkonzentration stehen den Mikroorganismen somit mehr Additive zur Verfügung, wodurch insbesondere zu Versuchsbeginn eine Intensivierung des Wachstums vermutet wird. In der Denkmalpflege wird die Polymerkonzentration den Objektbedingungen gemäß gewählt. Diese beträgt in der Regel 1 bis 10 %, wobei überwiegend eine 2 bis 5 %ige Polymerkonzentration Verwendung findet. Auf Grund dessen wurde in vorliegenden Untersuchungen diese eingesetzt und zusätzlich eine mögliche Intensivierung des mikrobiellen Wachstums durch eine 10 %ige Konzentration überprüft.

Warum zusätzliche Mineralsalze?

Die Hersteller beschreiben in Technischen Merkblättern, daß in synthetischen Polymeren nur Polymerbestandteile (Hauptbestandteile) enthalten sind, während Zusätze (Absch. 2.2.) kaum oder gar nicht angegeben werden. Somit würden die, für das Wachstum und den Aufbau der Zellsubstanz bei Mikroorganismen notwendigen Mineralsalze fehlen, wodurch eine Wachstumslimitierung zu erwarten ist. Werden aber zu diesen ”reinen Polymeren”, zusätzlich die essentiellen Mineralsalze gegeben, kann eine deutliche Intensivierung des mikrobiellen Wachstums erwartet werden. Indem der Einfluß zusätzlicher Mineralsalze untersucht wurde, wird die Aussagefähigkeit der Technischen Merkblätter bezüglich der Mineralsalzbestandteile in Frage gestellt. Außerdem wurden, um standardisierte Methoden zu berücksichtigen, die in den Testverfahren der American Society for Testing Materials (ASTM G 21-90, 1990; ASTM G 22-76, 1990) und der

International Organization for Standardization (ISO 846, 1997) zum mikrobiellen Abbau von Kunststoffen beschriebene Mineralsalzzusammenstellung eingesetzt (Absch. 2.3.2.). Eine Einflußnahme des mikrobiellen Wachstums durch verschiedene Mineralsalzzusammenstellungen der ASTM - und ISO-Norm wurde nicht festgestellt (Absch. 3.1.1.), woraus geschlossen wird, daß die in der ISO 846 (1997) beschriebene Mineralsalzzusammenstellung ausreichend für mikrobielles Wachstum ist. An kulturhistorischen Objekten sind Mineralsalze aus dem Original, durch Restaurierungsmaßnahmen und Verunreinigungen aus der Umwelt vorhanden. Inwieweit dieses in die Beurteilung eines geeigneten Konservierungsmittels mit einbezogen werden sollte, wurde untersucht.

4.2.2. Auswirkung der Polymerkonzentration und zusätzlicher Mineralsalze in synthetischen Polymeren auf mikrobielles Wachstum der Pilze, Hefen und Bakterien

Die Respirationsmessungen sowie das Wachstum der Mikroorganismen auf Polymerfestmedien und Polymerfilmen führten zu einem deutlichen Gesamtergebnis. Durch die hierbei nachgewiesenen Unterschiede in der Intensität des Wachstums der Pilze, Hefen und Bakterien auf/in verschiedenen synthetischen Polymeren werden Empfehlungen hinsichtlich einer praktischen Anwendung an Objekten möglich. Auf Grund der vorliegenden Ergebnisse wird bei vorhandener Besiedlung des Objektes mit Pilzen, Hefen und Bakterien bei Verwendung von Mowiol 4-98 (Abb. 1, 5, 41a und b, Tab. 7c, 9d), Mowilith DM 5 (Abb.1, 3, 39a und b, Tab. 7b, 9b) und Mowilith 20 (Abb. 4, 40a und b, Tab. 9c) von einer deutlichen Förderung des mikrobiellen Wachstums ausgegangen. Ein hohes Mineralsalzangebot am Objekt wird das mikrobielle Wachstum auf Mowiol 4-98 zusätzlich beschleunigen. Das Cellulosederivat Klucel E wurde von den Mikroorganismen nicht so intensiv als Substrat genutzt (Abb. 1, 38a und b, Tab. 7a und 9a), wodurch es für einen Einsatz an Objekten empfehlenswerter ist, als die oben genannten. Charakteristisch für Klucel E sind die im Vergleich zu den anderen eingesetzten Mikroorganismen besonders hohen Respirationsraten von *T. longibrachiatum* (Tab. 7a), die sogar die in Mowilith DM 5 (Tab. 7b) erzielten übertrafen. Auch das deutlich hyphale Wachstum in den Klucel E – Polymerfilmen von *T. longibrachiatum* (Abb. 38b) unterstreicht die gute Substratfunktion dieses Polymers. Somit wurde die Annahme, daß *Trichoderma* Spezialisten für den mikrobiellen Abbau von Cellulose und Cellulosederivaten sind (Mandels und Andreotti, 1978; Ryu und Mandels, 1980; Saddler et al., 1985), bestätigt. Deshalb sollte bei einer Anwendung von Klucel E an Objekten ein Bewuchs mit *Trichoderma* sp. vorher ausgeschlossen sein. Das mikrobielle Wachstum auf Primal AC 35 (Abb. 13, Tab. 9g) war etwas intensiver als auf Primal AC 33 (Abb. 1 und 7, Tab. 7d und 9f), und daher wird von diesen

beiden Acrylatdispersionen Primal AC 33 für Objekte empfohlen. Auch wenn anhand der prägnantesten Besiedlungsbeispiele (Abb. 43a und b) ein intensives Wachstum auf Polymerfilmen aufgezeigt wird, unterstreicht das insgesamt geringere Wachstum dieser Mikroorganismen auf Primal AC 33-Polymerfilmen diese Empfehlung. Vorliegende Ergebnisse zeigen, daß von allen eingesetzten synthetischen Polymeren bei Besiedlung des Objektes mit Pilzen, Hefen und Bakterien, auch bei z.T. intensivem Wachstum auf den Polymerfilmen (Abb. 42a und b), aus mikrobiologischer Sicht Paraloid B-72 (Tab. 9e) am geeignetsten für den Einsatz an kulturhistorischen Objekten ist.
Die durchgeführten Respirationsmessungen mit beimpften synthetischen Polymeren verdeutlichen die Unterschiede in der Atmungsintensität der verschiedenen Mikroorganismen. Überraschend waren die anfänglichen und z.T. durchgehend höheren prozentualen Respirationsraten der Hefen im Vergleich zu den Pilzen und Bakterien (Tab. 7a-d). Dies kann darin begründet sein, daß für die Hefen die synthetischen Polymere leichter verwertbar sind, oder die Bakterien und Pilze eine längere Adaptationszeit benötigen. Daß Mineralsalze das Wachstum der Hefen in geringerem Maße förderten, als das der Bakterien und Pilze, läßt vermuten, daß Hefen entweder die im Polymer enthaltenen leichter verwerten können oder sie weniger zum Wachstum benötigen. Dies wird durch den Nachweis, daß der O_2-Verbrauch der Hefen, unabhängig von dem Mineralsalzangebot, anfänglich schneller anstieg als bei Bakterien und Pilze, bestätigt.

Mikrobielles Wachstum auf Polymerfestprodukten und Dispersionen

Die ansteigende Wertereihe (Tab. 6) verdeutlicht, daß in Mowilith DM 5 nach 84 Versuchsstunden die höchsten Respirationsraten durch die Mikroorganismen erzielt wurden (Tab. 7b), während erst im weiteren Versuchsverlauf in Mowiol 4-98 der höchste O_2-Verbrauch nachgewiesen wurde (Abb.1, Tab. 7c). Dies deutet darauf hin, daß Mowilith DM 5 für Mikroorganismen leichter verwertbare Bestandteile bzw. Additive enthält. Nach einer Adaptationszeit der Mikroorganismen in Mowiol 4-98 und einer damit einhergehenden Anpassung des Enzymhaushaltes an das Substrat, sind die Mikroorganismen in der Lage, Mowiol 4-98 sehr gut und insgesamt gesehen, intensiver als Substrat zu nutzen, als Mowilith DM 5. Dies wird im Zusammenhang mit dem mikrobiellen Abbau dieser Additive aus Mowilith DM 5, die sich von denen in Festprodukten unterscheiden (persönliche Information von Vinamul, 1994, England), in den ersten Versuchsstunden gesehen. Diese Annahme wird durch die Tatsache unterstützt, daß die Mikroorganismen intensiver auf der Polyvinylacetatdispersion Mowilith DM 5 wachsen als auf dem Polyvinylacetatfestprodukt Mowilith 20. Somit beeinflussen neben dem Hauptbestandteil (Polyvinylacetat) die Additive die Intensität des mikrobiellen Wachstums.

Demnach sind die in der Mowilith DM 5 - Dispersion enthaltenen Additive für Mikroorganismen leichter als Substrat für ein intensives Wachstum nutzbar als die im Festprodukt Mowilith 20. Ergänzend bewirken zusätzliche Mineralsalze nur eine unbedeutende Intensivierung des mikrobiellen Wachstums in Mowilith DM 5, was zum Schluß führt, daß in der Polyvinylacetatdispersion Mowilith DM 5 mehr und damit ausreichend Mineralsalze für ein intensives Wachstum enthalten sind als im Festprodukt Mowilith 20.

Einfluß zusätzlicher Mineralsalze

Das intensive Wachstum der Pilze, Hefen und Bakterien auf den synthetischen Polymeren wurde nur in geringem Maße durch zusätzliche Mineralsalze unterstützt. Daß diese Mikroorganismen auf synthetischen Polymermedien mit zusätzlichen Mineralsalzen fast genausogut wachsen wie ohne, läßt vermuten, daß in dem Polymer ausreichend vorhanden sind. Der besonders geringe Einfluß zusätzlicher Mineralsalze auf mikrobielles Wachstum in Mowilith DM 5, Primal AC 33 und Primal AC 35 wird darauf zurückgeführt, daß in Dispersionen ein hohes Mineralsalzangebot vorhanden ist, wodurch die Zugabe weiterer Mineralsalze kaum Auswirkungen hatte. Auf Grund der Resultate wird ausgeschlossen, daß Mineralsalze einen limitierenden Faktor beim Abbau der synthetischen Polymere durch Pilze, Hefen und Bakterien darstellen, wodurch eine Zugabe bei Untersuchungen nicht erforderlich ist. Somit kann an kulturhistorischen Objekten von keiner oder nur einer geringfügigen Einflußnahme der vorhandenen Mineralsalze auf den mikrobiellen Abbau der synthetischen Polymeren durch Pilze, Hefen und Bakterien ausgegangen werden.

Einfluß der Polymerkonzentration

Das sehr gute mikrobielle Wachstum auf 2 %igen Polymermedien und die nur geringe Intensivierung des mikrobiellen Wachstums durch eine 5 %ige Polymerkonzentration in Kombination mit zusätzlichen Mineralsalzen verdeutlicht, daß eine 2 %ige Konzentration ausreichend für Untersuchungen zum Polymerabbau mit Pilzen, Hefen und Bakterien ist. Auch eine Verlängerung der Inkubationszeit auf 6 Wochen (Ergebnisse nicht dargestellt) bestätigte dies. Bei Verwendung dieser Polymere an Objekten sollte auf Grund der nur geringfügigen Einflußnahme der Polymerkonzentration auf das Wachstum der Pilze, Hefen und Bakterien die für das Objekt günstigste Polymerkonzentration eingesetzt werden. Generell wird empfohlen, möglichst geringe Konzentrationen (Gesamtmengen) an synthetischem Polymer zu verwenden.

4.2.3. Auswirkung der Polymerkonzentration und zusätzlicher Mineralsalze in synthetischen Polymeren auf mikrobielles Wachstum der schwarzen Pilze

Das Wachstum schwarzer Pilze auf diesen synthetischen Polymeren wurde erstmalig untersucht und durch vorliegende Ergebnisse nachgewiesen. Die deutlichen Unterschiede in der Wuchsform unterstreichen den Einfluß der Zusammensetzung der synthetischen Polymere auf die schwarzen Pilze. Auffallend sind die Parallelen bezüglich der Intensität des Wachstums der schwarzen Pilze und der anderen eingesetzten Mikroorganismen auf den verschiedenen synthetischen Polymeren. Durch das intensive Wachstum der schwarzen Pilze auf Mowiol 4-98 (Tab. 10d, Abb.11) wird eine Anwendung an Monumenten und anderen Objekten, auf denen diese Mikroorganismen nachgewiesen werden, als sehr kritisch angesehen. Auch durch diese Mikroorganismen wird eine Förderung des mikrobiellen Wachstums an Objekten durch Verwendung von Mowiol 4-98 erwartet. Ebenso wird auch der Einsatz von Mowilith DM 5 (Tab. 10b, Abb. 10) und Mowilith 20 (Tab. 10c) auf Grund der guten Substratfunktion zur Wachstumsförderung der schwarzen Pilze am Objekten führen. Indem auch die schwarzen Pilze auf Mowilith DM 5 intensiver wuchsen als auf Mowilith 20 wurde bestätigt, daß Dispersionen im Vergleich zu festen Produkten mit dem gleichen Hauptbestandteil (Polyvinylacetat) die bessere Substratfunktion für Mikroorganismen besitzen (Absch. 4.2.2.). Durch das deutlich geringere Wachstum der schwarzen Pilze auf Klucel E (Tab. 10a; Abb 9 und 21), Primal AC 33 (Tab. 10f; Abb. 12, 17, 24 und 25) und Primal AC 35 (Tab. 10g; Abb. 13 und 26) als auf den oben genannten Polymeren, sind diese empfehlenswerter für den Einsatz an Objekten. Auf Grund vorliegender Ergebnisse ist aus mikrobiologischer Sicht ein Einsatz von Paraloid B-72 (Tab. 10e) als einziges Polymer auch bei Besiedlung mit schwarzen Pilzen empfehlenswert. Die Objektbedingungen sollten dabei aber beachtet werden, denn eine geringe mikrobielle Kontamination und für Mikroorganismen ungünstige klimatische Bedingungen werden eine Dauerhaftigkeit der Polymere am Objekt unterstützen. Hervorzuheben ist das besonders intensives Wachstum von *A. pullulans*, *E. jeanselmei*, *Phaeotheca* sp., *T. abietis,* B 3 und *S. petricola* auf den synthetischen Polymeren, denn insbesondere diese Pilze wurden im Vergleich zu den anderen eingesetzten Mikroorganismen häufig auf Objekten und Monumenten in Deutschland, Rußland und dem mediteranen Raum (Braams, 1992, Butin et al., 1996, Gorbushina et al., 1997; Kuroczkin et al., 1988; Petersen et al., 1988b; Urzì et al., 1995; Wollenzien et al., 1997; Yoshida et al., 1996) nachgewiesen. Die Besiedlung und die Beteiligung an der Gesteinszerstörung wurde für *E. jeanselmei* und *A. pullulans* seit den ersten systematischen Untersuchungen von Gebäuden nachgewiesen (Kuroczkin et al., 1988; Petersen et al., 1988b). Dabei war deren Verbreitung an Objekten und ihr Wachstum so

intensiv, daß sie mit herkömmlichen Isolierungsmethoden (Braams, 1992) nachgewiesen wurden. Im Gegensatz dazu wurde zur Isolierung der meisten anderen schwarzen Pilze, auf Grund ihres langsamen Wachstums und geringen Vorkommens, die spezielle Isolierungsmethode mit einer Nadel eingesetzt (Gorbushina et al., 1993). Durch diese Faktoren wird das Gefahrenpotential bei Anwendung synthetischer Polymere an kulturhistorischen Objekten bei vorhandener Besiedlung mit diesen schwarzen Pilzen unterstrichen.

Einfluß zusätzlicher Mineralsalze und der Polymerkonzentration

Anhand der Untersuchungen wurde deutlich, daß die charakteristischen Wuchsformen der schwarzen Pilze auf synthetischen Polymeren sich von denen anderer eingesetzter Mikroorganismen unterscheiden. So bewirkten zusätzliche Mineralsalze in Klucel E, Mowilith DM 5, Mowilith 20 und Mowiol 4-98 veränderte Wuchsformen der schwarzen Pilze und eine geringe Wachstumshemmung. Somit kann ein hohes Mineralsalzangebot am Objekt bei vorhandener Besiedlung mit schwarzen Pilzen die Dauerhaftigkeit dieser synthetischen Polymeren unterstützten. Hierdurch unterscheiden sich die schwarzen Pilze eindeutig in ihrem Wachstumsverhalten von den anderen eingesetzten Mikroorganismen, bei denen zusätzliche Mineralsalze eher zu einer geringen Wachstumsförderung führten. Indem die Polymerkonzentration hingegen keinen Einfluß auf das Wachstum der schwarzen Pilze hatte, wurde bewiesen, daß eine 2 %ige Polymerkonzentration ausreichend Nährstoffe enthält.

Die starke Beeinflussung der Wuchsform der schwarzen Pilze durch die verschiedenen synthetischen Polymere spiegeln die Anpassungsfähigkeit ihres Stoffwechsels an das Nährstoffangebot wieder. Besonderes Augenmerk wurde bei diesen Untersuchungen auf *S. petricola* und *T. abietis* gerichtet, zwei häufig an Objekten nachgewiesene schwarze Pilze, die wissenschaftlich untersucht wurden (Butin et al., 1996; Wollenzien et al., 1997; Yoshida et al., 1996).
Durch das intensive Wachstum von *S. petricola* auf synthetischen Polymeren innerhalb kleiner Wachstumsradien mit hoher Organismendichte (Abb. 14-20) wird eine Druckbelastung erwartet, wie sie von Dornieden et al. (1997) und Krumbein et al. (1999) beschrieben wurde. Somit ist das Gefahrenpotential für kulturhistorische Objekte einerseits in dem mikrobiellen Abbau synthetischer Polymere und dem damit einhergehenden Festigungsverlust und andererseits in der substratabhängigen Wuchsform der schwarzen Pilze und den damit verbundenen Folgen zu sehen. Das kompakte, kleinwüchsige Wachstum mit großer Oberfläche (blumenkohlartig) von *S. petricola* auf Glucose (Abb. 14) wird als typisch beschrieben (Wollenzien, 1997),

ähnlich dem auf Mowilith 20 (Abb. 16). Diese Wuchsform wird auf die geringen Transportmöglichkeiten dieser Mikroorganismen zurückgeführt, die ein großes Oberflächenwachstum erschweren (Gorbushina, persönliche Information). Auf den Polyvinylacetat-Polymeren Mowilith DM 5 und Mowilith 20 wurden keine substratspezifischen Wuchsformen von *S. petricola* nachgewiesen. Demnach kann den Additiven eine stärkere Einflußnahme auf die Wuchsform von *S. petricola* zugeordnet werden als dem in beiden Mowilith-Typen enthaltenen Hauptbestandteil Polyvinylacetat. Im Gegensatz dazu wird die substratspezifische Wuchsform von *S. petricola* auf Primal AC 33 (Abb. 17) auf die chemische Zusammensetzung (Tab. 12) dieser Acrylatdispersion zurückgeführt, wodurch die Einflußnahme des Polymers auf die Wuchsform unterstrichen wird. Ein weiteres, bislang nicht bekanntes, charakteristisches und substratspezifisches Wachstum von *S. petricola* wurde in Form von Mikrokolonien entlang von Laufhyphen auf Mowiol 4-98 deutlich. Eine Intensivierung des mikrokolonialen Wachstums am Ende der Laufhyphen (Abb. 18) von *S. petricola* auf Mowiol 4-98 wurde durch Mineralsalze bewirkt, wodurch am Objekt eine Sprengwirkung auftreten könnte. Hervorzuheben ist auch die Beeinflussung der Wuchsform von *S. petricola* durch die Mowiol 4-98 – Konzentration. Daß dieser Pilz kleine Kolonien bei einer 5 %igen und große Kolonien sowie längere Laufhyphen bei einer 2 %igen Polymerkonzentration bildet (Abb. 18-20), wird als charakteristische Wuchsform auf Mowiol 4-98 angesehen. Durch die offensichtliche Beeinflussung der Kolonieformen von *S. petricola* bei Wachstum auf synthetischen Polymeren wurden bislang unbekannte Wuchsformen deutlich. Ein Vergleich der Morphologie von *S. petricola* auf herkömmlichen Kultivierungsmedien (Wollenzien et al., 1997) und auf synthetischen Polymeren (Abb. 39d und 40e) ergab keine Unterschiede. Das von *S. petricola* auf Mowilith DM 5-Polymerfilmen (Abb. 39d) nachgewiesene Wachstum wird als typisch für diese Organismen angesehen (Gorbushina, persönliche Information). Somit wird eine Beeinflussung der Morphologie von *S. petricola* auf synthetischen Polymeren augenscheinlich ausgeschlossen.

Andere charakteristische Wachstumsmuster schwarzer Pilze auf synthetischen Polymeren wurden bei *T. abietis* deutlich. Bei diesen Organismen wird die Beeinflussung des Hyphendurchmessers und der Dichte des Hyphengeflechts von *T. abietis* durch die Zusammensetzung der synthetischen Polymere bestimmt, wobei die Hyphendichte die Wachstumsintensität von *T. abietis* widerspiegelt. Anhand der Hyphendichte von *T. abietis* wurden abermals die Unterschiede in der Intensität des mikrobiellen Wachstums auf synthetischen Polymeren deutlich, und vorherige Schlußfolgerungen bestätigt. Während auf Klucel E, Mowilith DM 5 und Mowiol 4-98 (Abb. 21-23) ähnliches Wachstum von *T. abietis* in Form eines unterschiedlich dichten Hyphengeflechts beobachtet wurde,

wuchsen interessanterweise die Hyphen auf Primal AC 33 und Primal AC 35 (Abb. 24-26) zentralisiert und in geringerer Intensität. Die dabei aber dennoch nachgewiesenen Unterschiede in der Hyphenstärke und Verzweigungsart von *T. abietis* auf Primal AC 33 (Abb. 24 und 25) und Primal AC 35 (Abb. 26) werden auf die verschiedenen, in den Acrylatdispersionen enthaltenen, Additive zurückgeführt. Indem sowohl die Polymerkonzentration als auch zusätzliche Mineralsalze die Wuchsform von *T. abietis* auf Primal AC 33 beeinflussen, wird die Variationsbreite und Beeinflussung dieser Organismen durch das Substrat abermals deutlich. Eine Beeinflussung der Morphologie wurde beim Vergleich des Wachstums von *T. abietis* auf Polymerfilmen (Abb. 39e, 40f und 42e) und auf herkömmlichen Kultivierungsmedien (Butin et al., 1996; Yoshida et al., 1996) hingegen nicht beobachtet. Die insgesamt geringere Wachstumsintensität von *T. abietis* auf diesen Acrylatdispersionen im Vergleich zu anderen synthetischen Polymeren läßt auf eine längere Dauerhaftigkeit am Objekt schließen. Somit werden die Schlußfolgerungen der weiteren Untersuchungen mit Festmedien (Tab. 10f) und mit Polymerfilmen, bei denen ebenfalls vergleichsweise geringeres Wachstum auf Primal AC 33 und Primal AC 35 nachgewiesen wurde, bestätigt.

Zusammenfassend bleibt festzustellen, daß die Parallelen in der Intensität des mikrobiellen Wachstums aller eingesetzter Mikroorganismen auf den synthetischen Polymeren zu deutlichen Schlußfolgerungen führten, welche synthetischen Polymere geeigneter für eine Restaurierung/Konservierung von Objekten sind. Unterschiede im Wachstum der Pilze, Hefen und Bakterien im Vergleich zu den schwarzen Pilzen auf synthetischen Polymeren wurden erst durch verschiedene Untersuchungsmethoden offensichtlich. Die überwiegend etwas kleineren durchschnittlichen Wachstumsradien der schwarzen Pilze auf Polymerfestmedien im Vergleich zu den anderen Organismen könnten, isoliert betrachtet, zu falschen Schlußfolgerungen führen. Denn wie die Analysen im Rasterelektronenmikroskop zeigten, wurden die Polymerfilme durch die schwarzen Pilze noch intensiver zerstören als durch die Pilze, Hefen und Bakterien. Dies wird auf das unterschiedliche Wachstumsverhalten der verschiedenen Mikroorganismen zurückgeführt. Die schwarzen Pilze wachsen häufig "blumenkohlartig", also mit sehr großer Organismenanismenanismendichte pro Fläche, im Vergleich zu den Pilzen, die eher mit großer Fläche und geringerer Organismendichte wachsen. Somit wurde abermals, insbesondere wenn unterschiedliche Mikroorganismenarten eingesetzt werden, die Relevanz verschiedener Untersuchungsmethoden deutlich.

4.3. Chemische Charakterisierung der synthetischen Polymere

4.3.1. Herstellung und Verwendung synthetischer Polymere

Synthetische Polymere werden von diversen Firmen hergestellt und vom Verbraucher direkt oder als Ausgangsmaterialien für die Herstellung anderer Produkte eingesetzt. Die verwendeten synthetischen Polymere werden von Aqualon (Deutschland), Hoechst (Deutschland), Herkules (Deutschland) und Rohm and Haas (USA) hergestellt. Diese Firmen produzieren zahlreiche synthetischen Polymere für die verschiedensten Zwecke. Bei Verwendung von synthetischen Polymeren zur Restaurierung oder Konservierung von kulturhistorischen Objekten muß der Restaurator mit solchen, von der Industrie für völlig andere Zwecke hergestellten, Produkten arbeiten. Für die Herstellerfirmen sind Materialien, die in der Restaurierung verwendet werden, nur ein sehr geringer Bereich ihrer Produktion. Die benötigten Mengen sind wirtschaftlich kaum interessant. Aus diesen Gründen wird eine Beratung oder Forschung für Restauratoren meistens abgelehnt. Die Firma Hoechst (Deutschland) hingegen befaßt sich seit ca. 40 Jahren mit dem Problem der Erhaltung von Kulturgütern, wobei die ersten Anwendungen auf Innenbereiche von Gebäuden beschränkt waren. Sie empfehlen für den Bereich der Restaurierung von Kulturdenkmälern die Produktgruppe des Polyvinylacetats (Mowilith) und mit Einschränkungen die Verwendung von Polyvinylalkohol (Mowiol).

4.3.2. Herstellerangaben und ihre Aussagefähigkeit

Beschreibungen zu den synthetischen Polymeren werden von den Herstellern in sogenannten "Technischen Merkblättern" vertrieben, deren Aussagekraft sehr begrenzt ist (Zusammenfassung siehe Absch. 2.2.). Als sogenannte Kennwerte werden teilweise Angaben zur Viskosität, Erweichungspunkt, Frostbeständigkeit oder pH-Werte gemacht. Außerdem werden Testergebnisse zur Reiß-, Biege-, Schlag- und andere Festigkeiten vermittelt. Aussagen über UV-Beständigkeit, Eigenfarbe der synthetischen Polymere und Filmbildetemperatur, drei für Restaurierung wichtige Angaben, werden nur vereinzelt angegeben. Während Hoechst für seine Produkte Kennwerte dieser Art angibt, beschreibt Aqualon in seiner Broschüre über Klucel E eher die physikalischen und chemischen Eigenschaften. Rohm and Haas (USA) hingegen gibt an Einzelpersonen oder kleinere Abnehmer keine Informationen (persönliche Erfahrung) über Paraloid B-72, Primal AC 33 und Primal AC 35 weiter. Sie verweisen auf die Firma Kremer (Aichstetten/Allgäu, Deutschland), die auf synthetische Polymere aus dem Bereich Kunstfarben und Pigmente spezialisiert sind, und auch entsprechende Produkt- und Verarbeitungshinweise für den Bereich Restaurierung und Kunst ausgearbeitet haben. Diese Informationsblätter enthalten über die Zusammensetzung der synthetischen Polymere aber wenig Angaben.

Über die Zusammensetzung werden von Herstellern nur Angaben hinsichtlich der Hauptbestandteile gemacht (Tab. 11). Wenn es sich dabei um zwei oder mehr Komponenten handelt, werden keine Angaben bezüglich der Mengenverhältnisse gegeben. Für Untersuchungen zum mikrobiellen Abbau solcher Polymerprodukte ist es ohne Kenntnis über die Zusammensetzung der Materialien nicht möglich zu beurteilen, welches Produkt ein für mikrobielles Wachstum günstiges Nährstoffangebot aufweist. Im Rahmen dieser Arbeit wurden chemische Analysen der Produkte in Zusammenarbeit mit der Firma Vinamul Limited (England) unter industriellen Standardbedingungen durchgeführt. Dabei waren besonders solche Untersuchungen von Interesse, die Aufschluß über mikrobielle Angriffsmöglichkeiten und Einfluß der Produkteigenschaften liefern. Dazu zählen Zusammensetzung der Produkte, Molekulargewicht, Restmonomere und biozidisch wirksame Bestandteile.

4.3.3. Additive

Synthetische Polymere bestehen nicht nur aus reinen Polymerverbindungen, sondern sind vielmehr Produkte aus verschiedenen Komponenten. Die Zusätze werden insgesamt als Additive bezeichnet, zu denen Alterungsschutzmittel, Antioxydantien, Beschleuniger, Lichtschutzmittel, Stabilisatoren und Weichmacher (De la Rie, 1988; Pantke, 1994; Pommer, 1995) zählen. Durch Zugabe von Antioxidantien und UV-Stabilisatoren wird der abiotische Abbau häufig verzögert (Davis und Sims, 1983; Grassie und Scott, 1985; Kelen, 1983; Schnabel, 1981). Durch Additive ist es möglich, dem Produkt die gewünschten Eigenschaften für das jeweilige Anwendungsgebiet zu verschaffen. Den Einfluß von Additiven auf die Eigenschaften der Polymerfilme aus Mowilith DM 5 und Primal AC 33 wurde durch De Witte et al. (1984) nachgewiesen. Durch Beimischung von anderen Bestandteilen in zum Teil erheblichen Mengen, bezogen auf das Polymer, kann ein daraus hergestelltes Produkt leicht anfällig gegenüber einem mikrobiellen Angriff sein, obwohl die Ausgangs-Polymerverbindungen widerstandsfähig sind. Beispielsweise *A. niger* und *P. aeruginosa*, zwei häufig von Kulturdenkmälern isolierte Mikroorganismen, bauen Additive besonders intensiv ab (Stahl und Pessen, 1953). Klausmeier (1966) beschreibt einen durch Mineralsalze beschleunigten mikrobiellen Abbau von Additiven. Daß auch Isocyanat (Initialbestandteil zur Herstellung des Polymers) von Mikroorganismen abgebaut wird, konnte Filip (1979) bei *A. niger* und *C. herbarum* beobachten.

Ein Abbau der Additive, insbesondere der Weichmacher, die bis zu 60 % in einem Polymer vorhanden sein können, führt zu Veränderungen der physikalischen Eigenschaften. So können Biege-, Reiß- und Zugfestigkeiten verringert werden, oder es tritt eine

Materialversprödung mit anschließender biologischer Zerstörung ein. Die meisten Weichmacher werden abgebaut (Wessel, 1964; Williams, 1984). Viele Weichmacher sind Ester organischer Säuren (Phthalate, Adipate, Sebacate, Azelate). Es liegen umfangreiche, zum Teil widersprüchliche Untersuchungen über die biologische Abbaubarkeit von Estern vor (Berk et al., 1957; Brown, 1946; Eggins et al., 1971; Klausmeier, 1966; Klausmeier und Jones, 1961; Klausmeier und Osmon, 1976; Kühlwein und Demmer, 1967; Osmon et al., 1970; Pantke, 1973; Schönborn, 1972; Seal und Morton, 1986; Tirpak, 1972). Als verhältnismäßig stabiler Weichmacher wird Phthalat angesehen, der auch in Primal AC 33 und Primal AC 35 nachgewiesen wurde (Tab. 11). Der Abbau soll ähnlich wie bei anderen aromatischen Verbindungen verlaufen (Ribbons, et al., 1984). Von Osmon et al. (1970) wurde der mikrobielle Abbau von Phthalat durch *Debaryomyces* sp. und *Rhodotorula* sp. sowie weiteren Hefen nachgewiesen. Da viele Weichmacher aus dem Inneren an die Oberfläche migrieren, können sie damit auch ihre Funktion verlieren und/oder durch Mikroorganismen leichter abgebaut werden. Eine unerwünschte Begleiterscheinung von mikrobieller Aktivität kann die Versprödung des Polymers sein. Diese ist auf den mikrobiellen Abbau der im Kunststoff enthaltenen Weichmacher zurückzuführen. Nur wenige Weichmacher sind fungizid oder teilweise resistent (Zyska, 1981). Beschleuniger hingegen können antimikrobiell wirksam sein (Dimond und Horsfall, 1943; Williams, 1984). Phthalat wird auch als Filmbildner zur Herabsetzung der Glastemperatur (weitere Ausführungen in Absch. 4.8.) des Polymers eingesetzt (persönliche Information von Vinamul Limited, England). Durch den mikrobiellen Abbau des Phthalats und einer damit einhergehenden Änderung der Glastemperatur können die Produkteigenschaften von Primal AC 33 und Primal AC 35 am Objekt beeinflußt und somit ein weiterer mikrobieller Angriff begünstigt werden.

In den Dispersionen Mowilith DM 5, Primal AC 33 und Primal AC 35 wurde Sulfat als Bestandteil nachgewiesen (Tab. 13), welches von Desulfrikanten unter anaeroben Verhältnissen als Substrat genutzt wird. Bei Anwendung synthetischer Polymere an Wandmalereien wird vermutet, daß anaerobe Verhältnisse unterhalb von Polymerfilmen entstehen können (Petersen et al., 1993). Auch *Aspergillus* sp., *Fusarium* sp. und *Trichoderma* sp. können Schwefel zu Sulfat oxidieren (Wainwright und Graystone, 1989). Somit kann Sulfat von einigen Mikroorganismen als Substrat genutzt werden. Durch den Abbau des Sulfats wird eine Beeinflussung der Produkteigenschaften der Dispersionen bewirkt.

In Dispersionen wird Polyvinylalkohol zur Verbesserung der Produkteigenschaften eingesetzt (persönliche Information von Vinamul Limited, England, 1994). Polyvinylalkohol wird

nachweislich (Absch. 3.3.3.) von Mikroorganismen als Substrat genutzt, wodurch eine Veränderung der Produkteigenschaften verursacht wird.

So ist Isothiazolin ein häufig in Dispersionen enthaltener Bestandteil von Bioziden (persönliche Information von Vinamul Limited und IBRG-Group). Hier wurden sie in Mowilith DM 5 und Primal AC 35 nachgewiesen (Tab. 13). Isothiazolinderivate wirken mikrobiozid (Diehl und Chapman, 1999), indem sie mit Aminosäuren, Proteinen und Enzymen der Mikroorganismen reagieren. In Kunststoffdispersionen werden verschiedene Isothiazolinderivate eingesetzt, die auch von unterschiedlicher Wirksamkeit sind. Besonders effektiv ist Chlor-isothiazolin durch ein aktiviertes Chloratom. Es ist damit auch wirksamer als das chlorfreie Methyl-isothiazolin und weist nicht die bei der Konservierung häufige Kontaminationsmöglichkeit mit *Pseudomonas*-Arten auf (Hübner, 1990; Schmitt, 1990). Durch die Mitverwendung von Cu^{2+}-Ionen läßt sich die erforderliche Anwendungskonzentration von Chlor-isothiazolin senken (Riha, et al., 1990). Cu^{2+}-Ionen schützen wie andere zweiwertige Ionen, z. B. Ca^{2+} und Mg^{2+}, Chlor-iosthiazolin vor nukleophilen Angriffen in der Umgebung außerhalb der Zellen. Darüber hinaus verstärken Cu^{2+} - Ionen aber synergistisch die Wirksamkeit von Chlor-isothiazolin auf dem Zellniveau.

Für Bakterien ist die minimale Hemmkonzentration von Formaldehyd in Nähragar zwischen 15 und 75 ppm angegeben, wobei die Gram-negativen als resistenter im Vergleich zu den Gram-positiven gelten (Paulus, 1995). Eine Ausnahme bilden die sogenannten formaldehydresistenten Bakterien, die bis zu 1500 mg Formaldehyd/l tolerieren (Paulus, 1976). Pilze und Hefen sind ebenfalls resistenter als Bakterien gegenüber der Einwirkung von Formaldehyd (minimale Hemmkonzentration 150-1000 ppm, Paulus, 1976). Für den Bereich der Konservierung von Materialien wurde von Wallhäußer (1995) eine Konzentration von 500 ppm als ausreichend beschrieben, wobei er keine geringeren Konzentrationen getestet hat. Die in den untersuchten Polymeren enthaltenen Konzentrationen an Formaldehyd sind sehr gering (Tab. 13), was die biozidische Wirkung begrenzt. Dennoch kann nicht ausgeschlossen werden, daß auch diese vergleichsweise geringe Konzentration an Formaldehyd in den Polymeren zu einer Verminderung des mikrobiellen Wachstums führt. Beim Materialschutz mittels Mikrobioziden ist das Auftreten bzw. die Selektion von formaldehyd-resistenten Mikroben ein bekanntes Problem. Dem wird begegnet, indem zur Konservierung von wäßrigen funktionellen Flüssigkeiten ausschließlich Formaldehyd oder formaldehydabspaltende Verbindungen verwendet werden (Paulus, 1976). Formaldehydresistente Pseudomonaden, z. B. *Pseudomonas aeruginosa* und *Pseudomonas putida*-Stämme wurden aus Kühlschmiermitteln isoliert, die als Konservierungsstoffe formaldehyabspaltende

Verbindungen enthielten (Adroer et al., 1990; Sondossi et al., 1985). Die Wirkung des Formaldehyds verringert sich durch längere Lagerung, worauf bei Anwendung an Objekten geachtet werden sollte.

Neben dem chemischen Aufbau des Polymers beeinflußt seine Kettenlänge- und verzweigung und somit das Molekulargewicht (Tab. 13) die biologischen Schadwirkungen durch Pilze und Bakterien erheblich. Kurze, lineare Ketten mit einem kleineren Molekulargewicht (Primal AC 35, 9000 Da; Mowilith 20, 17000 Da) werden eher angegriffen als verzweigte oder vernetzte Strukturen mit einem hohen (Primal AC 33, 239000 Da). Potts et al. (1973a) konnten durch Untersuchungen mit verschiedenen Polymeren nachweisen, daß, um so höher das Molekulargewicht ist und je stärker die chemische Struktur der Polymere verzweigt ist (Seitenketten), sie desto weniger mikrobiell angreifbar sind.

Große Partikelgrößen erschweren den mikrobiellen Angriff durch geringe Oberfläche und kompakte Beschaffenheit. Außerdem beeinflußt die Partikelgröße die Eigenschaften der Polymerlösung und somit auch die Qualität der Polymerdispersion. Bei Verwendung an Objekten wird bei einer überdurchschnittlichen Partikelgröße die Eindringtiefe in die Objektoberfläche verringert.

Der Abbau von Polymerfilmen durch Mikroorganismen ist auch vom Wassergehalt abhängig. Durch das verbleibende Wasser in getrockneten Filmen sind diese nicht so widerstandsfähig gegenüber äußeren Einflüsse und liefern den Mikroorganismen das für sie lebensnotwendige Wasser. Außerdem kann dadurch eine Klebrigkeit auftreten, durch die Verunreinigungen an der Filmoberfläche haften können, womit den Mikroorganismen wiederum zusätzliches Substrat zur Verfügung steht.

4.3.4. Einfluß von Lösungsmitteln auf die Eigenschaften und den mikrobiellen Abbau synthetischer Polymere

Synthetische Polymere können in der Regel mit verschiedenen Lösungsmitteln gelöst oder verdünnt werden. Die Herstellerfirmen informieren in den Technischen Merkblättern der Produkte meistens über mögliche Lösungsmittel. Über deren Einflußnahme auf die Produkte und deren Eigenschaften wird nicht oder nur unvollständig informiert. Bei einer Verwendung von synthetischen Polymeren zur Restaurierung und Konservierung von Kulturgut ist dem jeweiligen Restaurator die Wahl des Lösungsmittels überlassen. Dabei können viele Restauratoren auf ihre langjährigen Erfahrungen auf diesem Gebiet zurückgreifen. Wenn allerdings neue Produkte angewendet werden, bleibt dem Restaurator nur die Möglichkeit, verschiedene Kombinationen von Produkt und Lösungsmittel zu testen. In

den Untersuchungen dieser Arbeit wurden solche Lösungsmittel benutzt, die von den Herstellerfirmen empfohlen und außerdem häufig im Bereich der Denkmalpflege eingesetzt werden. Die überwiegende Anzahl der eingesetzten Polymere ist wasserlöslich oder wasserverdünnbar (Dispersionen). Mowilith 20 und Paraloid B-72 wurden in Ethylacetat gelöst. Dieses Lösungsmittel wurde gewählt, weil es sehr leicht flüchtig ist und somit Rückstände in dem Polymer nur gering sind. Mit Aceton, einem häufig in der Denkmalpflege eingesetzt Lösungsmittel, wurden vergleichende Untersuchungen (Ergebnisse nicht dargestellt) durchgeführt. Diese führten aber zu keinen befriedigenden Ergebnissen und wurden auf Grund der ungünstigeren Eigenschaften nicht in weiterführenden Untersuchungen eingesetzt. Daß Lösungsmittel die Eigenschaften von synthetischen Polymere beeinflussen, wird von Carlson und Schniewind (1990), Hansen et al. (1991), Masschelein-Kleiner (1984), Olayemi und Adeyeye (1982) und Stolow (1959) beschrieben, wodurch bei einer Anwendung an Objekten auch diese beeinflußt werden. Dies wird auch von Valle et al. (1985) beschrieben, die den Einfluß von Lösungsmitteln auf die Alterungserscheinungen von Paraloid B-72 auf Stein untersuchten. Sie postulieren, daß bei nicht geeignetem Lösungsmittel die Produkteigenschaften beeinflußt werden. Auch die Eindringtiefe von Paraloid B-72 in den Stein ist vom Lösungsmittel abhängig (Charola et al., 1985), womit auch die Eigenschaften, das Migrationsverhalten und die Haltbarkeit des Produktes beeinflußt werden. Durch veränderte Produkteigenschaften kann ein mikrobieller Angriff erleichtert werden. Somit kann ein mikrobieller Angriff auf synthetische Polymere durch die Wahl der Lösungsmittel beeinflußt werden (Hansen et al., 1991; Olayemi und Adeyeye, 1982). In Lösungsmitteln gelöste Polymere werden nicht so intensiv durch Mikroorganismen angegriffen wie in Wasser gelöste (Pirt, 1980). Bei wasserlöslichen Produkten besteht die Möglichkeit, daß die Materialien bei einem hohen Feuchteeintrag angelöst werden. Durch das Anlösen der synthetischen Polymere verlieren sie an Stabilität, wodurch Staub und andere Verun-reinigungen aus der Atmosphäre leichter gebunden werden. Durch Veränderungen der Materialien oder durch die Zuführung weiteren Substrates aus der Atmosphäre wird wiederum ein mikrobieller Angriff erleichtert. Die von den Firmen für die Produkte angegeben Lösungsmittel sind für andere Einsatzgebiete vorgesehen. Dabei wurde auch nicht berücksichtigt, daß sie an Kulturgütern eingesetzt werden und daß Wechsel-wirkungen mit der Objektoberfläche auftreten können (Banik und Krist, 1996). Außerdem wurde auch nicht berücksichtigt, daß gesundheitliche Gefahren für den Restaurator mit der Anwendung verbunden sein können. Für den Einsatz der synthetischen Polymere in der Denkmalpflege kann es keine optimalen Lösungsmittel für alle Objekte geben. Der Einsatz jedes Lösungsmittels bringt Vor- und Nachteile für das Polymer mit sich. Und diese können nicht auf alle verschiedenen Objekte umgesetzt und mit einbezogen werden. Auf Grund der

Vielfältigkeit der Lösungsmittel und der zu behandelnden Objekte ist es nicht möglich, allgemein gültige Empfehlungen zu geben. Wichtig ist aber, daß dem Anwender der Einfluß der Lösungsmittel auf die Produkteigenschaften und somit auch auf das Objekt bewußt ist.

4.3.5. Analysenergebnisse im Kontext zu Herstellerangaben

Die Ergebnisse der Produktanalysen und die Angaben aus den Technischen Merkblättern (Tab.11) verdeutlichen, daß sowohl hinsichtlich der Hauptbestandteile als auch der Zusatzstoffe von Seiten des Herstellers kaum aussagekräftige Angaben für Restauratoren u.a. gemacht werden. Gerade für die mikrobiellen Angriffsmöglichkeiten stellten sich verschiedene Inhaltsstoffe als bedeutsam heraus.

Klucel E besteht laut Hersteller Aqualon (Deutschland, 1995) aus Hydroxypropylcellulose und Polyethylenoxid. Diese Angaben werden durch eigene Untersuchungen bestätigt. Polyvinylalkohol und Sulfat sind als zwei von Mikroorganismen verwertbare Substanzen nicht enthalten. Das Molekulargewicht wurde auf 66000 verifiziert, während der Hersteller 80000 angegeben hat. Von Aqualon (Deutschland, 1995) werden fünf weitere Klucel - Typen hergestellt, die alle ein höheres Molekulargewicht besitzen, wodurch sie sich unter diesem Aspekt gegenüber einem mikrobiellen Angriff als resistenter erweisen würden. Als biozidisch wirksamer Inhaltsstoff wurde Formaldehyd (3 ppm) in Klucel E nachgewiesen, wobei jedoch durch die geringe Konzentration nur ein geringer Schutz gegenüber einem mikrobiellen Angriff zu erwarten ist.

Mowilith DM 5 besteht laut Herstellerangaben aus Vinylacetat und einem Acrylsäureester. Diese Angaben konnten präzisiert werden, indem ermittelt wurde, daß Mowilith DM 5 aus Polyvinylacetat und Butylacrylat im Verhältnis von 70: 30 besteht. Auch De Witte et al. (1984) und Horie (1987) geben Polyvinylacetat und Butylacrylat als Bestandteile in Mowilith DM 5 an. Nach Horie besteht Mowilith DM 5 zu 65 % aus Polyvinylacetat und zu 35 % aus Butylacrylat. Neben den Basismonomeren wurde Acetaldehyd in höherer Konzentration (Tab. 12) nachgewiesen. Dieses ist ein Zwischenprodukt im mikrobiellen Abbau von Polyvinylacetat zu Acetat (Meyer, 1990; Nieder et al., 1990), und ein wichtiges Intermediat im Stoffwechsel, wodurch diesem Produkt eine Substratfunktion zuzuordnen ist. Außerdem ist Acetaldehyd ein Zwischenprodukt bei der Vergärung von Ethanol zu Acetat. Somit können Mikroorganismen auch unter anaeroben Bedingungen Bestandteile von Mowilith DM 5 als Substrat nutzen. Acetat ist eine verwertbare Nährstoffquelle für Mikroorganismen, die in Form von Ethylacetat, Methylacetat und Vinylacetat in Mowilith DM 5 nachgewiesen wurde. Durch den Nachweis von Vinylacetat kann davon

ausgegangen werden, daß die nachgewiesene Menge an Vinylacetat nicht als Polyvinylacetat vorliegt, sondern in diesen kleineren Untereinheiten, welche für Mikroorganismen leichter verfügbar sind, weil diese nicht durch Exoenzyme in kleinere Monomere gespaltet werden müssen. Durch den Nachweis von Polyvinylalkohol und Sulfat in Mowilith DM 5 wurden zwei weitere Substrat- und Energiequellen nachgewiesen. Daß Polyvinylalkohol ein Bestandteil von Polyvinyl-acetatdispersionen ist, wird auch von Down et al. (1996) beschrieben. Das Molekular-gewicht von Mowilith DM 5 wird vom Hersteller nicht angegeben. Das nachgewiesene Molekulargewicht von 73000 bewegt sich im mittleren Molekulargewichtbereich, welcher einen schnellen mikrobiellen Angriff verhindert. Als biozidisch wirksame Substanzen wurden Formaldehyd (24 ppm) und Methyl-isothiazolin (0,14 ppm) nachgewiesen (Tab. 13). Der Gehalt an Methyl-isothiazolin ist gering, wodurch eine verminderte biozidische Wirkung erwartet werden kann. Der nachgewiesene Gehalt an Formaldehyd beeinflußt mikrobielles Wachstum auf Mowilith DM 5. Die nachgewiesene Partikelgröße von 0,40 µm in Mowilith DM 5 ist durchschnittlich für Dispersionen. Hoechst gibt diesen Wert mit 0,20 - 0,40 µm für dieses Produkt an. Der Wassergehalt in getrockneten Mowilith DM 5 – Filmen wurde auf 7,5 % verifiziert (vom Hersteller nicht angegeben). Außerdem besitzt dieses Polymer eine sehr geringe Filmbildetemperatur (siehe Absch. 4.3.3., Phthalat), und den damit verbundenen Nachteilen, die durch den Wassergehalt noch unterstützt werden.

Mowilith 20 besteht aus Vinylacetat, was auch den Herstellerangaben entspricht. Vinylacetat kann von Mikroorganismen als Substrat genutzt werden (siehe auch Mowilith DM 5). Das Molekulargewicht von Mowilith 20 (17000) ist sehr niedrig, wodurch ein mikrobieller Angriff erleichtert wird. Die sehr geringe Konzentration an Formaldehyd (1 ppm) in Mowilith 20 wird einen mikrobiellen Angriff nicht beeinflussen.

Mowiol 4-98 besteht laut Herstellerangaben aus Polyvinylalkohol. Dies wurde mittels der Untersuchungen bestätigt, und weitere Bestandteile wurden nicht nachgewiesen. Polyvinylalkohol wird von den Mikroorganismen sehr gut als Substrat verwertet. Herstellerangaben über das Molekulargewicht von Mowiol 4-98 liegen nicht vor und konnten auch nicht ermittelt werden. Das Molekulargewicht von Polyvinylalkohol kann von 2000 bis 130000 (De Witte, 1976/1977) variieren. Bei dem nachgewiesenen Anteil an Formaldehydgehalt in Mowiol 4-98 (3 ppm) handelt es sich um eine Konzentration, die als sehr niedrig einzustufen ist, wodurch das mikrobielle Wachstum nicht beeinflußt wird.

Für **Paraloid B-72** konnte als Monomer-Basis Methylmethacrylat und Ethylacrylat ermittelt werden. Vom Hersteller wird dieses Produkt als Acrylatesterpolymerisat bezeichnet. Während Down et al. (1996) Paraloid B-72 als ein Produkt aus Methylacrylat und Ethylmethacrylat beschreiben, gibt Horie (1987) Ethylmethacrylat und Methacrylat im Verhältnis von 70 % : 30 % als Bestandteile in Paraloid B-72 an. De Witte et al. (1978) konnten für Paraloid B-72 nachweisen, daß der Hersteller die chemische Zusammensetzung und nicht nur die Produktfarbe von Paraloid B-72 geändert hat. So verschiebt sich das Verhältnis von Methylacrylat zu Ethylmethacrylat von 68:32 zu 70:30. Das vom Hersteller nicht angegebene Molekulargewicht wurde mit 86000 als ein mittleres Molekulargewicht bestimmt, womit ein mikrobieller Angriff erschwert wird. Paraloid B-72 enthält nachweislich eine Konzentration von 1 ppm Formaldehyd, wodurch das mikrobielle Wachstum nicht beeinflußt wird.

In der Polymerdispersion **Primal AC 33** wurden als Basismonomere Methylmethacrylat und Ethylacrylat nachgewiesen. Kremer-Pigmente (1989) deklariert Primal AC 33 als Reinacrylatdispersion mit folgender Zusammensetzung: Acrylpolymer (45-48 %), Restmonomere (< 0,1 %), Ammoniak (0,2 % max.), Formaldehyd (0,05 % max.) und Wasser (52-55 %). Nach Horie (1987) und De Witte et al. (1984) besteht diese Polymerdispersion aus Ethylacrylat, Methylmethacrylat und Ethylmethacrylat. Polyvinylalkohol und Sulfat als Be-standteile in Primal AC 33 wirken sich wachstumsfördernd auf die Mikroorganismen aus. Als weiterer Bestandteil wurde Phthalat nachgewiesen, dessen mikrobieller Abbau angenommen wird. Die hohe Konzentration an Ethanol in Primal AC 33 war sehr auffällig, womit den Mikroorganismen weiteres Substrat zur Verfügung steht. Acetaldehyd, Ethylacetat, Methylacetat und Vinylacetat sind Restmonomere in Primal AC 33 die das Wachstum der Mikroorganismen fördern. Das sehr hohe Molekulargewicht von Primal AC 33 von 239000 erschwert einen mikrobiellen Angriff. Der Anteil an Formaldehyd wird von Kremer-Pigmente für Primal AC 33 mit max. 500 ppm angegeben, wurde jedoch auf 44 ppm korrigiert. Durch diesen vergleichsweise hohen Formaldehydanteil wird eine biozidische Wirkung erreicht. Das ansonsten in Dispersionen häufig eingesetzte Isothiazolin wurde in Primal AC 33 nicht nachgewiesen. Der Hersteller macht keine Angaben bezüglich der Partikelgröße in Primal AC 33. Mit 0,41 µm wurde eine für Dispersionen häufig vorkommende Partikelgröße ermittelt. Der Wassergehalt von getrockneten Primal AC 33 - Filmen liegt bei 6,2 %. Damit bietet auch dieses Polymer in getrocknetem Zustand verschiedene Angriffsmöglichkeiten.

Für **Primal AC 35** wurden als Hauptbestandteile Methylmethacrylat und 2-Ethylhexylacrylat nachgewiesen. Von Rohm & Haas wird dieses Produkt als Reinacrylatdispersion beschrieben, mit folgender Zusammensetzung: Acrylpolymer (47 %), Restmonomer (0,3 % max.), Ammoniak (0,1 % max.) und Wasser (53 %). Daß 2-Ethylhexylacrylat anstelle von Ethylacrylat enthalten ist, unterscheidet Primal AC 35 von Primal AC 33 und Paraloid B-72. Außerdem wurden in Primal AC 35 für die Mikroorganismen verwertbare Restmonomere nachgewiesen. Dazu zählen Acetaldehyd, Methylacetat und Vinylacetat in höherer Konzentration. Insgesamt wurde eine etwas geringere Konzentration an, für Mikroorganismen verwertbaren, Restmonomeren in Primal AC 35 als in Primal AC 33 nachgewiesen. Desweiteren wurde Butylacrylat und n-Butanol in ähnlichen Konzentrationen wie in Mowilith DM 5 nachgewiesen. Dabei handelt es sich um häufig in Polymerdispersionen verwendete Substanzen, über deren Funktion die Hersteller aber keine Angaben machen. Eine Substratfunktion für Mikroorganismen besitzen Polyvinylalkohol und Sulfat als Bestandteile in Primal AC 35. Eine geringe Konzentration an Phthalat wurde auch in dieser Acrylatdispersion ermittelt. Primal AC 35 hat im Gegensatz zu Primal AC 33 ein besonders kleines Molekulargewicht (9000), wodurch ein mikrobielles Wachstum auf diesem Produkt begünstigt wird. Durch den Nachweis von Methylisothiazolin (10 ppm) in Primal AC 35 konnte eine Konzentration nachgewiesen werden, der eine biozidische Schutzwirkung zugeordnet wird. Die nachgewiesene Formaldehydkonzentration ist dagegen sehr gering. Die Partikelgröße von 0,33 µm in Primal AC 35 ist für eine praktische Anwendung günstig. Von Vorteil für eine Verarbeitung von Primal AC 35 als Polymerfilm ist der niedrige prozentuale Wassergehalt in getrockneten Filmen (5,6 %), der aber trotzdem das mikrobielle Wachstum begünstigt.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, daß Mowilith DM 5 für einen mikrobiellen Angriff durch höhere Konzentration an Substanzen mit Substratfunktion die günstigsten Voraussetzungen bietet. Durch die charakteristischen Unterschiede bezüglich der Zusammensetzung zwischen der Polyvinylacetatdispersion Mowilith DM 5 und dem Polyvinylacetatfestprodukt Mowilith 20 wird ersichtlich, daß, trotz der gleichen Hauptbestandteile, Dispersionen die bessere Substratfunktion für Mikroorganismen besitzen. Außerdem wurde ermittelt, daß Primal AC 35 im Vergleich zu Primal AC 33 auf Grund des kleineren Molekulargewichtes und der nur in Spuren nachweisbaren Formaldehydkonzentration ein leichteres Substrat für die Mikroorganismen darstellt. Von Vorteil für eine Verarbeitung von Primal AC 35 als Polymerfilm ist der, im Vergleich zu den beiden anderen Dispersionen, niedrigere prozentuale Wassergehalt in getrockneten Filmen (5,6 %). Damit ist er geringer als für Mowilith DM 5 und Primal AC 33, aber trotzdem in einem Bereich, der Nachteile für eine Stabilität gegenüber Mikroorganismen mit sich bringt. Polyvinylalkohol und Sulfat

wurden in allen Dispersionen nachgewiesen, woraus geschlossen wird, daß sie Funktionen in Dispersionen erfüllen, die von verschiedenen Herstellern genutzt werden. Durch den Nachweis, daß Klucel E neben den Hauptbestandteilen keine weiteren Inhaltstoffe mit Substratfunktion enthält, wird deutlich, daß Mikroorganismen, die auf Klucel E wachsen, celluloseangreifende Enzyme besitzen.
Es bleibt festzustellen, daß eine Kenntnis des Verhaltens von Additiven gegenüber Mikroorganismen für die Beurteilung der Beständigkeit von synthetischen Polymeren wichtig ist. Bei einer praktischen Anwendung sollte beachtet werden, daß nicht nur die synthetischen Polymere als solches abgebaut werden können, sondern auch die Produkteigenschaften unter dem Einfluß der Mikroorganismen verändert werden. Dies hat wiederum Auswirkungen auf die Oberflächenbeschaffenheit des Objektes, wodurch auch das Erscheinungsbild beeinflußt wird. Bei synthetischen Polymeren die besonders intensiv abgebaut werden, ist dies ein größeres Gefahrenpotential als bei Polymeren, die nicht so intensiv mikrobiell abgebaut werden.

4.4. Mikrobielles Wachstum auf Klucel E und Cellulose

4.4.1. Warum vergleichende Untersuchungen zum mikrobiellen Wachstum auf Klucel E und Cellulose?

Der Naturstoff Cellulose ist in sehr großen Mengen auf der Erde vertreten und wird zur Herstellung verschiedenster Produkte verwendet (Felcht, 1985). In der Denkmalpflege wird Cellulose auf Grund der guten Eigenschaften seit vielen Jahrzehnten zur Restaurierung von Kulturdenkmälern eingesetzt. Durch die vielfältigen Verwendungsmöglichkeiten von Cellulose ist der mikrobielle Abbau aus wissenschaftlicher und kommerzieller Sicht interessant. Auf Grund der unzureichenden Beständigkeit von Cellulose an Kulturdenkmälern wurde, in der Hoffnung auf längere Dauerhaftigkeit, in den letzten Jahren das Cellulosederivat Klucel E (Hydroxypropylcellulose) eingesetzt. Es wird jedoch vermutet, daß Cellulosederivate ebenso schnell durch Mikroorganismen abgebaut werden wie Cellulose, weil beide Glucosemonomere als Grundbausteine haben. Deshalb wurden das mikrobielle Wachstum, die cellulolytische Aktivität und der mikrobielle Abbau auf Cellulose und Klucel E miteinander verglichen, um das dauerhaftere Produkt für einen Einsatz an kulturhistorischen Objekten zu diskutieren.

4.4.2. Mikrobielles Wachstum und cellulolytische Aktivität auf Klucel E und Cellulose

Durch die Gegenüberstellung des mikrobiellen Wachstums auf Klucel E - und Cellulose – Festmedien (Abb. 27) wurde der Vermutung widersprochen, daß Klucel E ebenso gut als Nährstoffquelle für ein intensives Wachstum genutzt wird wie reine Cellulose. Die stärkere Mycelbildung, die größeren Wachstumsradien und die große Organismendichte auf Cellulose im Vergleich zu dem auf Klucel E, verdeutlichen die Intensität des mikrobiellen Wachstums auf diesem Naturstoff.
Durch die Nachweise der cellulolytischen Aktivität auf Cellulose (Abb. 28) und Klucel E (Tab. 14) wurde gezeigt, daß die untersuchten Mikroorganismen Cellulose und Hydroxypropylcellulose (Klucel E) enzymatisch spalten und nicht nur die darin enthaltenen Glucosemonomere nutzen. Ergänzend zu diesen Untersuchungen wurden weitere Methoden zum Nachweis cellulolytischer Aktivität (Fernley, 1963; Hagen et al., 1966; Rinderknecht et al., 1962) auf Klucel E angewendet, deren Ergebnisse nicht dargestellt sind. Die dabei beobachtete cellulolytische Aktivität auf Klucel E war geringer als die von Cresswell et al. (1988), Poincelot und Day (1972), Rautela und Cowling (1966) und Tansey (1971) auf Cellulose nachgewiesene. Außerdem wurde ermittelt, daß in Abhängigkeit von der Inkubationszeit die cellulolytische Aktivität der Mikroorganismen auf Klucel E langsamer intensiviert wurde (Tab. 14) als auf Cellulose. Dieses ist auf die notwendige Adaptation des Enzymsystems der Mikroorganismen auf Klucel E zurückzuführen.

Von besonderem Interesse war, daß Parallelen in der Intensität des Wachstums der verschiedenen Mikroorganismen auf Cellulose und dem Cellulosederivat Klucel E beobachtet wurden. So zeigten Mikroorganismen, die auf Cellulose am intensivsten wachsen, die deutlichste cellulolytische Aktivität auf Klucel E, womit von einer Substratspezifizität gesprochen werden kann. Die Pilze zeigten im Vergleich zu den Bakterien stärkere cellulolytische Aktivität und insgesamt intensiveres Wachstum. Ähnliches beschreiben Saddler et al. (1984), die auch bei Pilzen im Vergleich zu Bakterien größere cellulolytische Aktivität nachwiesen. Für die Hefen *D. hansenii* und *R. mucilaginosa* wurde insgesamt eine geringere cellulolytische Aktivität als für die Pilze nachgewiesen, womit die Resultate der Respirationsmessungen (Tab. 7a) bestätigt wurden. Auffallend war der Anstieg der cellulolytischen Aktivität von *B. subtilis* auf Klucel E zwischen 28 und 35 Versuchstagen (Tab. 14). Nach 35 Tagen erreichte *B. subtilis* die gleiche cellulolytische Aktivität wie einige Pilze, was auf eine lange Induktionszeit für cellulolytische Enzyme zurückzuführen ist. Von allen eingesetzten Mikroorganismen wurde sowohl auf Cellulose (Abb. 27) als auch auf dem Cellulosederivat Klucel E (Tab. 9a) das intensivste Wachstum durch *T. longibrachiatum* nachgewiesen, für den eine hohe cellulolytische Aktivitäten

nachgewiesen wurde (Kalra et al., 1986; Sandhu und Kalra, 1982 und 1985). Auch andere *Trichoderma*-Arten werden als Spezialisten für den Abbau von Cellulose beschrieben (Mandels und Andreotti, 1978; Ortega et al., 2001; Ryu und Mandels, 1980; Saddler et al., 1985). Deshalb wird an Objekten, an denen *Trichoderma* nachgewiesen wurde, auch von einer Verwendung von Klucel E abgeraten. Darüber hinaus wird an Objekten an denen Cellulose zur Restaurierung eingesetzt und durch Mikroorganismen abgebaut wurde, auch von einem anschließenden Einsatz von Klucel E oder anderen Cellulosederivaten abgeraten. Denn auf Grund vorliegender Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, daß Mikroorganismen die Cellulose abbauen auch Klucel E sehr gut als Substrat nutzen können.

Der Abbau von Cellulose erfolgt durch ein Multienzymsystem bestehend aus verschiedenen Cellulasen, wie es von Bailey et al. (1993), Béguin und Aubert (1992 und 1994), Coughlan (1985), Jermyn (1952), Ladisch et al. (1983), Reese und Levinson (1952), Ryu und Mandels (1980), Schmid und Wandrey (1990), Selby (1968), Sternberg et al. (1977) und Wood (1981) für verschiedene Mikroorganismen nachgewiesen wurde. Mikroorganismen, für die der mikrobielle Abbau von Cellulose nachgewiesen wurde, sind in Tab. 21 zusammengestellt, wobei nur diejenigen einbezogen wurden, die den Themenschwerpunkt dieser Arbeit betreffen. Eine Umwandlung der kristallinen in eine amorphe Struktur (Amorphogenese) ist der erste Schritt im mikrobiellen Abbau von Cellulose (Coughlan, 1985), wodurch die Molekülgröße verringert und die enzymatische Hydrolyse erleichtert wird (Saddler et al., 1986). In der Natur erfolgt dies durch Endoglucanasen, in experimentellen Untersuchungen wird die Auflockerung der kristallinen Struktur methodisch (Walseth, 1952) bewirkt. Zur Herstellung von Cellulosederivaten wird die kristalline Struktur der Cellulose durch Seitenketten aufgelockert. Eine Hydrolyse wird durch Restmonomere, die aus vorherigen Hydrolysen noch vorhanden sind, erleichtert (Saddler et al., 1986). Restmonomere und Verunreinigungen können durch Extraktion entfernt werden, wodurch den Produkten auch für Mikroorganismen leicht verwertbare Substanzen (z. B. Glucose) entzogen werden (Felcht, 1985).

Der mikrobielle Abbau von Cellulosederivaten und Cellulose wird durch die gleichen Enzyme katalysiert (Levinson und Reese, 1950; Reese, 1957; Reese et al., 1950). Die Cellulasen, die die 1,4-ß-glycosidische Bindungen spalten, werden bei Wachstum der Organismen auf Cellulose und Cellulosederivaten induziert (Reese et al., 1950). Der mikrobielle Angriff auf Cellulosederivate ist im Vergleich zu dem auf Cellulose weniger erforscht.

Tab. 21 : Cellulose angreifende Mikroorganismen.

Mikroorganismen	Literaturangaben
Alternaria tenius	King und Eggins (1989)
Aureobasidium pullulans	King und Eggins (1989), Sternberg et al. (1977)
Aspergillus luchuensis	Sternberg et al. (1977)
Aspergillus fumigatus	Coughlan (1985)
Aspergillus nidulans	Walsh und Stewart (1969)
Aspergillus niger	Walsh und Stewart (1969), Sternberg et al. (1977), Coughlan (1985), Heyn (2002*)
Aspergillus oryzae	Walsh und Stewart (1969)
Aspergillus phoenicis	Sternberg et al. (1977)
Aspergillus recurvatus	Walsh und Stewart (1969)
Aspergillus terreus	Saddler et al. (1986), Coughlan (1985)
Aspergillus ustus	Walsh und Stewart (1969)
Aspergillus versicolor	Heyn (2002*)
Cladosporium herbarum	Tansey (1971), Heyn (2002*)
Cladosporium resinae	Sternberg et al. (1977)
Cladosporium sphaerospermum	Heyn (2002*)
Chaetomium globosum	Walsh und Stewart (1969)
Engyodontium album	Heyn (2002*)
Fusarium culmorum	Walsh und Stewart (1969)
Fusarium moniliforme	Walsh und Stewart (1969), Sternberg et al. (1977)
Fusarium solani	Walsh und Stewart (1969), Wood (1985), Coughlan (1985)
Penicillium aurantiogriseum	Heyn (2002*)
Penicillium brefeldianum	Sternberg et al. (1977)
Penicillium citrinum	Coughlan (1985)
Penicillium crustosum	Walsh und Stewart (1969)
Penicillium chrysogenum	Heyn (2002*)
Penicillium cyclopium	Walsh und Stewart (1969)
Penicillium funiculosum	Coughlan (1985), Selby (1968), Wood (1981)
Penicillium notatum	Walsh und Stewart (1969)
Penicillium parfum	Sternberg et al. (1977)
Penicillium variable	Sternberg et al. (1977), Coughlan (1985)
Penicillium wortmanni	Sternberg et al. (1977)
Trichoderma harzianum	Coughlan (1985)
Trichoderma koningi	Walsh und Stewart (1969), Wood (1985), Coughlan (1985)
Trichoderma lignorum	Coughlan (1985)
Trichoderma longibrachiatum	Kalra et al. (1986), Sandhu und Kalra (1982), Coughlan (1985), Heyn (2002*)
Trichoderma reesei	Saddler et al. (1986), Coughlan (1985)
Trichoderma viride	Tansey (1971), Selby (1968), King und Eggins (1989)

* vorliegende Arbeit

Den Einfluß der Stickstoffquelle auf die Cellulasebildung bei *Penicillium* konnten Ellouz Chaabouni et al. (1995) nachweisen. Sie erzielten durch Nitrat eine höhere Cellulasekonzentrationen der Mikroorganismen als durch Ammoniumsulfat. Auch Reese und Levinson (1952) postulieren den Einfluß der Stickstoffquelle auf die ß-Glucosidase-Konzentration, wobei sie Ammoniumnitrat als Stickstoffquelle empfehlen. Bei eigenen Untersuchungen zur cellulolytischen Aktivität (Absch. 2.8.3.) wurde gutes Wachstum der Mikroorganismen in Verbindung mit hohen Ammoniumdihydrogenphosphatkonzentrationen (2 g/l) beobachtet. Daraufhin wurde der Einfluß verschiedener Stickstoffquellen (Konzentration nach ISO 846 [1997], ASTM G 21-90 [1990] und ASTM G 22-76 [1990]) in Klucel E-Medien auf das Wachstum der Mikroorganismen überprüft (Ergebnisse nicht dargestellt). Hierbei wurde keine Einflußnahme des mikrobiellen Wachstums durch die Stickstoffquelle beobachtet. Das kann darin begründet sein, daß Klucel E neben Hydroxypropylcellulose auch Zusätze enthält, die stickstoffhaltig sind und somit den Mikroorganismen genügend Stickstoffquellen zur Verfügung stehen.
Der Einfluß des pH-Wertes auf die Wachstumsintensität der Mikroorganismen auf Klucel E wurde in vorliegenden Untersuchungen zur cellulolytischen Aktivität beobachtet, wobei die Organismen bei pH 5 intensiver wuchsen als bei pH 6,5. Dies bestätigt die These von Dupont (2000), Mandels und Andreotti (1978) und Reese et al. (1950), die postulieren, daß der optimale pH-Wert für Cellulasen bei 4,5 - 5,5 liegt. Auch eine erhöhte Enzymaktivität bei *Aspergillus* (Walseth, 1952) und *T. viride* (Gupta und Gupta, 1979) wird auf pH 4,5 zurückgeführt.

Zusammenfassend bleibt festzustellen, daß ein hoher Stickstoffgehalt an Objekten das mikrobielle Wachstum auf Cellulose und Klucel E fördert. Bedingt durch die Tatsache, daß der optimale pH-Wert für Cellulasen im sauren Bereich liegt, an Objekten der pH-Wert aber meistens im basischen Bereich liegt, wird eine Cellulasebildung verringert.

4.4.3. Die Cellulosederivate, ihre Zusammensetzung und mögliche Auswirkungen auf einen mikrobiellen Angriff

Klucel E ist eines von 6 Klucel-Produkten, die Hercules Incorporated (Deutschland) herstellt. Sie unterscheiden sich durch ihr Molekulargewicht, die Viskosität, den Substitutionsgrad und weitere Produkteigenschaften (Absch. 2.2.). Das in vorliegenden Untersuchungen eingesetzte Klucel E besteht hauptsächlich aus Cellulose und Propylenoxiden. Die Propylenoxide können mit den drei Hydroxygruppen eines jeden Glucosemonomers der Cellulosekette und mit den Hydroxygruppen des gebundenen Propylenoxides reagieren, wobei es innerhalb der Hydroxypropylcellulose zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen kommt. Die mittlere Zahl substituierter

Hydroxygruppen pro Glucose wird als Substitutionsgrad bezeichnet, der, wie bei Klucel E, maximal drei betragen kann. Der Substitutionsgrad der Cellulosederivate hat einen Einfluß auf den enzymatischen Angriff, wobei sich Cellulosederivate mit einem höheren Substitutionsgrad nach Gelman (1982), Hankin und Anagnostakis (1977), Klug et al. (1973), Levinson und Reese (1950), Reese et al. (1950) und Wirick (1968a und 1968b) resistenter gegenüber einem enzymatischen Angriff verhalten. Der Polymerisationgrad ist ein weiterer Kennwert, wobei Cellulose überwiegend einen höheren Polymerisationsgrad im Vergleich zu Cellulosederivaten besitzt. Die unterschiedlichen Polymerisationsgrade der Cellulosederivate beeinflussen aber die enzymatische Hydrolyse nicht (Hankin und Anagnostakis, 1977; Klop und Kooiman, 1965; Levinson und Reese, 1950; Reese et al., 1950). Eine Verringerung des Polymerisationsgrades kann anhand der Viskosität gemessen werden, die abnimmt, wenn die Cellulosekette gespalten wird (Ryu und Mandels, 1980). Die Abhängigkeit der Viskosität vom Polymerisationsgrad wird auch für Cellulosederivate beschrieben (Reese et al., 1950; Springle, 1988). Für den Bereich der Konservierung von Kulturdenkmälern ist anzuraten, weitere Cellulosederivate auf eine möglich Anwendung zu testen. Aus mikrobiologischer Sicht wird von Cellulosederivaten mit einem höheren Substitutionsgrad eine längere Dauerhaftigkeit gegenüber mikrobiellen Angriffen erwartet.

Einsatz in der Denkmalpflege

Zusammenfassend bleibt festzustellen, daß vorliegende Untersuchungsergebnisse die Angaben des Herstellers (Aqualon, 1995) bestätigen, daß durch das Einbringen von Seitenketten an die Glucosekette die Widerstandsfähigkeit gegenüber einem mikrobiellen Angriff steigt. Im Hinblick auf den Einsatz an kulturhistorischen Objekten wird aus mikrobiologischer Sicht von dem Einsatz von Cellulose abgeraten. Auf Grund des sehr intensiven Wachstums der Pilze, Hefen und Bakterien auf Cellulose in nur einem dreiwöchigen Untersuchungszeitraum, kann davon ausgegangen werden, daß an Objekten Cellulose innerhalb kürzester Zeit ihre festigende Funktion verliert und nur eine sehr geringe Dauerhaftigkeit besitzt. Wenn ein Objekt stark mit Mikroorganismen besiedelt ist, wird vermutet, daß eine Restaurierung mit Cellulose auf Grund der sehr guten Substratfunktion sogar das mikrobielle Wachstum fördert. Bei einer Verwendung von Klucel E zur Restaurierung wird auf Grund vorliegender Ergebnisse ein mikrobieller Abbau erwartet. Dieser wird aber wesentlich geringer sein als auf Cellulose, auf Grund dessen Klucel E für den Bereich der Denkmalpflege empfehlenswerter ist.

4.5. Mikrobielles Wachstum auf Polyvinylalkohol

Polyvinylalkohol wurde 1924 entwickelt, patentiert und wird auf Grund seiner guten Produkteigenschaften (Masuda, 1992) vielseitig verwendet (Hoechst, 1990). Es wird zur Herstellung vieler Produkte eingesetzt, wie z. B. Klebstoffe, Folien, Papier, Vliesstoffe, Wasch- und Reinigungsmittel, Pflanzenschutzmittel, Farben, Textilien, Kosmetika, Putzmörtel und Kunstschwämme (siehe auch Absch. 2.2.). Polyvinylalkohol wird durch Verseifung aus Polyvinylacetat hergestellt (Marten und Zvanut, 1992b), wobei die physikalischen Eigenschaften des Polyvinylalkohols durch die chemische Zusammensetzung des Polyvinylacetats beeinflußt wird (Marten und Zvanut, 1992a).
Die in der Typenbezeichnung von Mowiol an erster Stelle genannte Zahl kennzeichnet die Viskosität der 4 %igen wäßrigen Lösung bei 20 ^{O}C als relatives Maß für den Polymerisationsgrad des Mowiol-Typs. Je höher der Polymerisationsgrad ist, desto höher ist auch das Molekulargewicht, wodurch wiederum die Produkteigenschaften bestimmt werden. Die zweite Zahl gibt den Hydrolysegrad des dem Typ zugrunde liegenden Polyvinylacetats an. Hieraus ergibt sich die Unterteilung in "teilhydrolysierte" und "vollhydrolysierte" Mowiol-Typen. Teilhydrolysierte Mowiol-Typen haben somit einen höheren Anteil an Polyvinylacetat als die vollhydrolysierten Mowiol-Typen. Von Hoechst werden 22 verschiedene Mowiol-Typen hergestellt. Für den Bereich Restaurierung und Konservierung von Kulturgütern werden sechs teilhydrolysierte (Mowiol 4-88, 5-88, 8-88, 18-88, 23-88, 26-88) und ein vollhydrolysiertes Mowiol-Produkt (Mowiol 28-99) von Hoechst (1992a) empfohlen. Allerdings werden keine Angaben hinsichtlich der Auswahlkriterien von Hoechst gemacht, wodurch dem Verbraucher nicht ersichtlich wird, worin die Vorteile dieser Mowiol-Typen gegenüber den anderen bestehen. Das in der Restaurierung auf Grund der guten Produkteigenschaften häufig eingesetzte Mowiol 4-98 (vollhydrolysiert) zählt nicht zu den, speziell vom Hersteller für dieses Anwendungsgebiet angegebenen Mowiol-Typen. Deshalb wurde in vorliegender Arbeit der Frage nachgegangen, ob ein anderes, vom Hersteller für diesen Anwendungsbereich empfohlenes Mowiol nicht so intensiv von den Mikroorganismen als Nahrungsquelle genutzt wird, und dann gegebenenfalls für den Einsatz an kulturhistorischen Objekten aus mikrobiologischer Sicht empfehlenswerter ist. Außerdem wurde Mowiol 4-88 (teilhydrolysiert) ausgewählt, u.a. weil es die gleiche Viskosität wie Mowiol 4-98 besitzt. Die Viskosität der synthetischen Polymeren wird durch das Molekulargewicht bestimmt und ist eine wichtige Eigenschaft bei einer praktischen Anwendung an Objekten. Die übrigen von Hoechst empfohlenen Mowiol-Typen besitzen andere Viskositäten und somit auch andere Produkteigenschaften, die als ungünstig für den Einsatz an Objekten angesehen werden. Außerdem wurde bewußt ein teilhydrolysiertes Mowiol ausgewählt, da dieses einen höheren Anteil an Polyvinylacetat enthält als vollhydrolysierte Mowiol-Typen. Somit wurde

überprüft, ob der Polyvinylacetatanteil in Mowiol den mikrobiellen Angriff beeinflußt. Denn durch den Nachweis, daß Polyvinylacetat nicht so intensiv durch Mikroorganismen angegriffen wird wie Polyvinylalkohol (Absch. 3.1.2.), kann vermutet werden, daß durch den höheren Anteil des Polyvinylacetats in Mowiol 4-88 sich dieses positiv im Hinblick auf eine Dauerhaftigkeit des Polymers gegenüber Mikroorganismen auswirkt.

Zum Vergleich des mikrobiellen Angriffs auf Mowiol 4-88 und 4-98 wurden die beiden Methoden eingesetzt (Festmedien und Respirationsmessungen), die auch schon erfolgreich in anderen Untersuchungen (Absch. 3.1.2.) einbezogen wurden. So wurden Unterschiede in der Intensität des mikrobiellen Wachstums über den Versuchszeitraum mit den Respirationsmessungen ermittelt. Hierbei wurde deutlich, daß eine kürzere Untersuchungsdauer bei *C. sphaerospermum* (Abb. 31), *D. hansenii* (Abb. 32) und *B. licheniformis* (Abb. 33) zu Fehlbeurteilungen hinsichtlich der Intensität des mikrobiellen Wachstums auf den beiden Mowiol-Typen geführt hätte. Somit wurden die Beurteilungen der Methoden (Absch. 4.2.) bestätigt und die Vorteile der kontinuierlichen Datenübermittlung mittels Warburgsystem erfolgreich eingesetzt. Die Untersuchungen mit Festmedien verdeutlichen, daß die Mycelbildung und Kolonieform der Mikroorganismen nicht durch den Mowiol-Typ beeinflußt wurde (Abb. 29). Auch der Vergleich des mikrobiellen Wachstum auf Mowiol 4-98 und Mowiol 4-88 in Flüssigkultur (Abb. 30-33) ergab kaum Unterschiede. Somit wurde keine Abhängigkeit des Polyvinylalkohol-Abbaus vom Hydrolysegrad des Polyvinylalkohols nachgewiesen. Dieses Resultat wird auch von Nishikawa und Fujita (1975), Schlüter (1990) und Suzuki et al. (1973b) unterstützt, die feststellten, daß teil,- mittel- oder vollverseifte Polyvinylalkohole gleich gut abgebaut werden. Auch Fischer (1984) fand keine eindeutige Abhängigkeit vom Hydrolyse- oder Polymerisationsgrad bei dem mikrobiellen Angriff auf Polyvinylalkohole. Dadurch wurde gezeigt, daß der Gehalt an Polyvinylacetat im Mowiol nicht entscheidend für den Abbau des Produktes ist, und das, obwohl Polyvinylacetat nicht so intensiv durch Mikroorganismen abgebaut wird wie Polyvinylalkohol (Absch. 3.1.2). Hinsichtlich der Intensität des mikrobiellen Wachstums auf den beiden Mowiol-Typen wurden Substratspezifitäten einiger Mikroorganismen deutlich. So wurde übereinstimmend festgestellt (Absch. 3.3.3.), daß *Aspergillus* (*niger* und *versicolor*), *Penicillium* (*aurantiogriseum* und *chrysogenum*) und *Bacillus* (*licheniformis* und s*ubtilis*) intensiver auf Mowiol 4-88 wachsen, dagegen *Cladosporium* (*herbarum* und *sphaerospermum*) Mowiol 4-98 bevorzugt.

Zusammenfassend bleibt festzustellen, daß durch den Nachweis des schnellen Polyvinylalkoholabbaus und der begründeten Empfehlung des Herstellers, ein Biozid einzusetzen (Absch. 2.2.), von einem Einsatz an kulturhistorischen Objekten oder auch anderen Monumenten oder Gebäuden abzuraten ist. Falls aber trotzdem Mowiol

eingesetzt wird, sollten die Produkteigenschaften des Mowiol-Typs ausschlaggebend sein. Ein Bewuchs mit Mikroorganismen, deren Substratspezifität durch Mowiol festgestellt wurde, sollte vorher jedoch ausgeschlossen sein.

4.5.1 Abbau von Polyvinylalkohol durch Mikroorganismen

Durch den Nachweis, des Abbaus von Polyvinylalkohol (Tab. 15) wurde erstmals bewiesen, daß die in diese Untersuchungen eingesetzten Mikroorganismen nicht nur die Additive in Mowiol 4-98 als Substrat nutzen. Bislang wurde der mikrobielle Abbau von Polyvinylalkohol überwiegend für Bakterien (Tab. 22) beschrieben.

Tab. 22: Polyvinylalkohol abbauende Mikroorganismen.

Mikroorganismen	Literaturangaben
Alcaligenes sp.	Wang et al. (1991)
Arthrobacter sp.C.L.182 B	Van der Toorn (1969)
Brevibacterium incertum	Sakai et al. (1981)
Debaryomyces hansenii	Van der Toorn (1969)
Mucor griseo-cyanus	Van der Toorn (1969)
Phialospora sp.	Van der Toorn (1969)
Pseudomonas sp.	Matsumura et al. (1988), Morita et al. (1979), Nishikawa und Fujita (1975), Sakai et al. (1986), Shimao und Kato (1985), Shimao et al. (1985a), Wang et al. (1991), Watanabe et al. (1976)
Pseudomonas sp. M1	Matsumura et al. (1988)
Pseudomonas sp. VM15C	Sakazawa et al. (1981), Shimao et al. (1982, 1983b, 1984a, 1984b, 1986, 1989)
Pseudomonas boreopolis	Nishikawa und Fujita (1975)
Pseudomonas boreopolice = *Pseudomonas* O-3	Suzuki (1976, 1978 und 1979), Suzuki et al. (1973a und 1973b), Suzuki und Tsuchii (1983), Watanabe et al. (1976)
Pseudomonas fluorescens	Sakai et al. (1981)
Pseudomonas putida	Matsumura et al. (1988), Sakai et al. (1981), Suzuki et al. (1977)
Pseudomonas putida M2	Matsumura et al. (1988)
Pseudomonas putida VM15A	Sakazawa et al. (1981), Shimao et al. (1983a, 1984a und 1985b)
Pseudomonas vesicularis var. Povalotycus PH	Hashimoto und Fujita (1985)
Pseudomonas vesicularis var.	Sakai et al. (1988)
Shingomonas sp. SDG	Sträßner (1995)
Trichosporon cutaneum	Matsumura et al. (1988)
Xanthomonas sp.	Nishikawa und Fujita (1975), Sakazawa et al. (1981), Suzuki et al. (1973b), Wang et al. (1991)

Von besonderem Interesse ist, daß der Abbau von Polyvinylalkohol aus Mowiol 4-98 für alle eingesetzten Mikroorganismen nachgewiesen wurde. Die Pilze erzielten dabei die höchsten Abbauraten (bis zu 27 %). Die Hefen erreichten Abbauraten von bis zu 21 % und die Bakterien bis zu 16 %. Die Mineralsalze unterstützten nur in geringem Maße den Abbau des Polyvinylalkohols. Durch das intensive Wachstum wird deutlich, daß die Mikroorganismen auch andere als Polyvinylalkohol verwertbare Substanzen in Mowiol 4-98 während der vergleichsweise geringen Anfangsabbauraten des Polyvinylalkohols aus dem Mowiol 4-98 – Medium (Tab. 15) abbauen. Hiermit wurde der Beweis erbracht, daß in Mowiol 4-98 Additive enthalten sind und diese auch von den Mikroorganismen als Substrat für ein intensives Wachstum genutzt werden. Erst nach 7 bzw. 14 Tagen und einem bis dahin schon vergleichsweise guten Wachstum, wurde der mikrobielle Abbau des Polyvinylalkohols aus Mowiol 4-98 intensiviert. Dieses unterstützt auch die These von Finch (1992), der beschreibt, daß Additive schneller von Mikroorganismen verwertet werden, als Polyvinylalkohol.

Polyvinylalkohol wird von vielen Mikroorganismen als Substrat genutzt, wobei Bakterienarten dominierend sind (Suzuki et al., 1973b). Als Polyvinylalkohol-Abbauer wurden in der Literatur hauptsächlich Pseudomonaden beschrieben. Mit verschiedenen Bakterien wurde der Abbaumechanismus untersucht (Huang,1985; Seal, 1988). *Pseudomonas* VM15C bildet sowohl intracellulär wie extracellulär Polyvinylalkohol-Oxidase (Sakazawa, et al., 1981; Shimao et al., 1982 und 1983b). Daneben wurden weitere Oxidasen isoliert, die nur gegenüber oxidierten Polyvinylalkohol aktiv waren. Weiterhin wurde eine Polyvinylalkohol-Dehydrogenase nachgewiesen (Shimao et al., 1984b, 1985a, 1985b und 1986). Bei anderen Bakterien erfolgt bereits bei Vorliegen nur einer Ketogruppe eine Hydrolyse, die eine freie Carboxylgruppe und in verkürztes Polyvinylalkoholpolymer liefert (Sakai, et al., 1986; Watanabe, et al., 1976).
Zusammenfassend bleibt festzustellen, daß durch den Nachweis des Polyvinylacetatabbaus und der Substratwirkung der in Mowiol 4-98 enthaltenen Additive ein Einsatz an kulturhistorischen Objekten als sehr kritisch angesehen wird. Es wird davon ausgegangen, daß die gute Substratfunktion von Mowiol 4-98 mikrobielles Wachstum stark fördert.

4.6. Abbau von Polyvinylacetat durch Esterasen

Seit mehr als 50 Jahren wird Polyvinylacetat zur Herstellung von Kunststoffen, Farben, Klebstoffen usw. eingesetzt. Polyvinylacetat wird überwiegend als Dispersion vertrieben, wozu Polymerpartikel in wäßrigen Medien gelöst werden. Die Polyvinylacetatdispersionen enthalten neben Polyvinylacetat Polyvinylalkohol, Additive (persönliche Information von Vinamul Limited, 1994, England) und Stärke oder Cellulose als Stabilisator (Farmer,

1992). Polyvinylacetat in wäßriger Lösung ist normalerweise auf pH 5-6 gepuffert. Bei anderen pH-Werten können die Moleküle instabil sein und zu Polyvinylalkohol und Acetat hydrolysieren (persönliche Information von Vinamul Limited, 1994, England; Hesketh, 2000). Die Verseifung von Polyvinylacetat zu Polyvinylalkohol und Acetat unter alkalischen Bedingungen, die beide mikrobiell verwertet werden, beschreibt Morgenstern (1982).

Mikroorganismen können synthetische Polymere nur als Energie- und Nährstoffquelle nutzen, wenn sie über entsprechende Enzyme verfügen. Den Abbau von Polyvinylacetat durch Mikroorganismen beschreiben Hesketh et al. (1995), Huang (1985) und Kastien und Sutter (1992). Esterasen werden beim mikrobiellen Wachstum auf Polyvinylacetat ausgeschieden (Kersters und De Ley, 1971; Nieder et al., 1990; Tokiwa et al., 1990; Trejo, 1988). Sie gehören bei den meisten Mikroorganismen zu den induzierbaren Enzymen, d.h. sie sind normalerweise nur in Spuren in einer Zelle vorhanden. Die Konzentration kann jedoch schnell auf das Tausendfache und mehr ansteigen, wenn ihr Substrat im Medium vorhanden ist, und besonders, wenn dieses Substrat die einzige Kohlenstoffquelle für die Zelle darstellt.

In vorliegender Arbeit wurde nachgewiesen, daß hohe Esterasekonzentrationen beim mikrobiellen Abbau von Polyvinylacetat (Mowilith DM 5 und Mowilith 20) gebildet werden. In den Esterasenachweis (Tab. 16) wurden aber alle Produkte mit einbezogen, also auch diejenigen, in denen laut Herstellerangaben kein Polyvinylacetat enthalten ist. Dies erfolgte einerseits, um die von Mikroorganismen normal gebildete Konzentration an Esterasen nachzuweisen. Und andererseits, um zu ermitteln, ob das in Primal AC 33 und Primal AC 35 (Tab. 12) nachgewiesene Vinylacetat auch zur verstärkten Esterasebildung durch Mikroorganismen führt. Letzteres wurde durch den Nachweis hoher Esterasekonzentrationen bestätigt. Hingegen wurden auf Klucel E und Paraloid B-72 nur so geringe Mengen an Esterasen gebildet, daß hierbei von der normalen Konzentration ausgegangen wird. Mikrobieller Abbau von Polyvinylacetat führt nach einem von Meyer (1990) und Nieder et al. (1990) beschriebenen Abbauweg zu Acetat und Polyvinylalkohol. Der Polyvinylalkohol wird weiter zu Acetat abgebaut.

An kulturhistorischen Objekten werden Polyvinylacetate sehr häufig und vielseitig eingesetzt. Mowilith wird vom Hersteller (Hoechst, Deutschland) auch als Zusatz in Putzmörtel empfohlen. Der erhöhte Wasserdampf im Putz begünstigt die Spaltung von Polyvinylacetat in Polyvinylalkohol und Acetat, was wiederum das Wachstum von Schimmelpilzen begünstigt. Polyvinylacetat führt in Putz zu erhöhter Wasserdampfaufnahme, wodurch Kondensationswasser gebildet wird (Morgenstern, 1982). Zusammenfassend

bleibt festzustellen, daß durch den Nachweis des mikrobiellen Abbaus von Mowilith DM 5 (Abb. 3, Tab. 9b) und Mowilith 20 (Abb. 4, Tab. 9c) u.a. durch die Ausscheidung von Esterasen (Tab. 16) ein Einsatz dieser Polymere an kulturhistorischen Objekten als äußerst kritisch bewertet wird. Bei vorhandener mikrobieller Besiedlung des Objektes wird von einer Förderung des mikrobiellen Wachstums durch Mowilith DM 5 und Mowilith 20 ausgegangen.

4.7. Schutzsubstanzen für synthetische Polymere

Unter ökologischen Aspekten ist der mikrobielle Abbau synthetischer Polymere wünschenswert und entlastet unsere Umwelt. Eine ganz andere Relevanz hat der mikrobielle Abbau synthetischer Polymere aus Sicht der Denkmalpflege, wo sie zum Schutz und zur Erhaltung kulturhistorischer Objekte eingesetzt werden und ihre Dauerhaftigkeit von großer Bedeutung ist. Zur Unterstützung wurden den synthetischen Polymeren verschiedene wachstumshemmende Substanzen zugegeben, wobei Hemmintensität, optische Beeinträchtigung, leichte Verarbeitung und evtl. Gesundheitsrisiken wichtige Kriterien für deren Einsatz als Schutzsubstanz in synthetischen Polymeren sind. Aufgrund dessen wurde auf die Verwendung der toxischen Substanzen Cadmium (Babich und Stotzky, 1977; Lindegren und Lindegren, 1973; Quesnel, 1968), Nickel (Babich und Stotzky, 1982) und Quecksilber (Ferchak und Pye, 1983; Garg und Neelakantan, 1982; Gupta und Gupta, 1979; Mandels und Reese, 1963; Sidhu et al., 1986; Singh et al., 1990; Vaituzis et al., 1975) in synthetischen Polymeren verzichtet. Diese Substanzen besitzen eine starke Toxizität, die bei Anwendung an Objekten ein erhöhtes Sicherheitsrisiko für den Restaurator und die Umwelt bedeuten würde.

4.7.1. Bariumsulfid und Bleioxid als Schutzsubstanzen in synthetischen Polymeren

Bariumsulfid ist eine toxische Substanz, die zur deutlichen Hemmung des mikrobiellen Wachstums auf synthetischen Polymeren führte. Auf Grund der Tatsache, daß sowohl die Verarbeitung von Bariumsulfid im Labor als auch an Objekten ein nicht geringes Gesundheitsrisiko mit sich bringt, und die Hemmung des mikrobiellen Wachstums geringer war als mit Zink und Kupfer (Absch. 3.4.), ist somit ein Einsatz an kulturhistorischen Objekten nicht empfehlenswert.

Bleioxid wird als Farbpigment in Gemälden, Wandmalereien und anderen Objekten verwendet. Auf Grund der wachstumshemmenden Wirkung von Blei (Babich und Stotzky, 1979; Ferchak und Pye, 1983; Mandels und Reese, 1963; Singh et al., 1990) wurde es als Schutzsubstanz in synthetischen Polymeren eingesetzt. Es zeigte sich, daß Bleioxid das

mikrobielle Wachstum geringer hemmte als Kupfersalze und Zinksulfat (Absch. 3.4.), wodurch es nur bedingt als Schutzsubstanz für synthetische Polymere empfohlen wird. Bei Vorhandensein von Bleioxid an Objekten wird auf Grund erzielter Ergebnisse von einer geringen Hemmung des mikrobiellen Wachstums ausgegangen.

4.7.2. Zinksulfat als Schutzsubstanz in synthetischen Polymeren

Zink ist ein essentielles Element für mikrobielles Wachstum (Reeslev et al., 1993), und Bestandteil vieler Kultivierungs- und Mineralsalzmedien (ISO 846, 1997; ASTM G 21-90; ASTM G 22-76, 1990). In höheren Konzentrationen ist es hingegen wachstumshemmend (Babich und Stotzky, 1978; Delgado et al., 1992; Gupta und Gupta, 1979; Kunihisa et al., 1969; Ross, 1994; Silver, 1982; Singh, 1968; Wood et al., 1980). Vorliegende Untersuchungen zeigten, daß bereits eine 0,1 %ige Zinksulfatkonzentration in allen Polymermedien zu einer Verringerung des mikrobiellen Wachstums führte (Tab. 17a-f). Mit einer 0,2 %igen Zinksulfatkonzentration wurde das mikrobielle Wachstum bis zu 40 % gehemmt. Empfohlen wird der Einsatz dieser Zinksulfatkonzentration in synthetischen Polymeren, wodurch der mikrobielle Abbau der synthetischen Polymere soweit gehemmt wird, daß sie effektiver an kulturhistorischen Objekten eingesetzt werden können. Die geringere Hemmwirkung von Zinksulfat auf das Wachstum der Bakterien im Vergleich zu Pilzen und Hefen (Tab. 17a-f) läßt darauf schließen, daß sie es in ihrem Stoffwechsel aufnehmen. Dafür spricht, daß Zinksulfat Bestandteil des Mineralsalzmediums ISO 846 (1997) für Bakterien ist, während es in dem für Pilze (ISO 846, 1997) nicht enthalten ist. Die geringere Hemmwirkung von Zinksulfat (max. 30 %, Tab. 17a-f) auf *E. album* deutet auf eine im Vergleich zu den anderen Pilzen, Hefen und Bakterien größere Toleranz gegenüber dieser Substanz hin. So sollte bei einer Anwendung zinksulfatgeschützter synthetischer Polymere das Artenspektrum am Objekt berücksichtigt werden.

4.7.3. Kupfersalze hemmen den mikrobiellen Abbau synthetischer Polymere

Kupfer ist ein Übergangsmetall, das in der Lage ist, einzelne Elektronen aufzunehmen bzw. abzugeben und somit radikalische Redoxreaktionen zu initiieren. Kupferionen dienen als wichtige katalytische Kofaktoren für enzymatische Reaktionen und sind an einer Vielzahl biologischer Prozesse beteiligt (Peňa et al., 2000). Kupfer ist ein essentielles Spurenelement (Linder, 1991), wobei erhöhte Kupferkonzentrationen ein toxisches Potential besitzen. Aus diesem Grund finden Kupferverbindungen eine breite Anwendung als Fungizide, Insektizide und Algizide (Venugopal und Luckey, 1975). Bislang wurden nur wenige kupferresistente oder tolerante Mikroorganismen nachgewiesen (Brady et al., 1994; Cervantes, 1990; Cervantes und Gutierrez-Corona, 1994; Cooksey, 1993; Petersen

und Hammer, 1993; Silver et al., 1989; Trevors, 1987), wobei keine hier eingesetzten Mikroorganismen untersucht wurden.

In vorliegender Arbeit wurde erstmalig die wachstumshemmende Wirkung von Kupfer(II)sulfat, Kupfer(II)chlorid und Kupfer(I)chlorid zum Schutz synthetischer Polymere gegenüber mikrobiellem Wachstum nachgewiesen. Bereits geringe Konzentrationen (0,02 %) der Kupfersalze führten zur Reduzierung des mikrobiellen Wachstums auf den Polymerfestmedien (Tab. 18a-f), wodurch die hohe Empfindlichkeit gegenüber dieser Hemmsubstanz deutlich wird. Eine bis zu 81 %ige Wachstumshemmung bewirkte die 0,2 %ige Kupfersalzkonzentration auf Polymerfestmedien (Tab. 18a-f), wodurch nur noch sehr geringes mikrobielles Wachstum innerhalb kleiner Wachstumsradien mit geringer Organismendichte nachzuweisen war. Hierdurch wird deutlich, daß die Umsetzung der synthetischen Polymere auf ein Minimum reduziert wurde. Von fundamentaler Bedeutung für die Restaurierung kulturhistorischer Objekte ist die vollständige Hemmung der mikrobiellen Zerstörung der Polymerfilme durch die Kupfersalze (Abb. 44a-j), deren Zerstörung ohne die Schutzsubstanz gravierend ist (Abb. 38-43). Durch diese praxisrelevanten Untersuchungen wird ein möglicher Schutz der Polymerfilme durch Kupfersalze deutlich. Erst durch den Einsatz unterschiedlicher Untersuchungsmethoden wird deutlich, daß die Mikroorganismen auf Polymerfilmen nicht so intensiv wachsen wie auf Polymerfestmedien, auf denen sie durch zusätzliche Mineralsalze unterstützt werden. Infolge dessen wurde auf den mit Kupfersalzen geschützten Polymerfilmen nur noch vereinzelt oberflächliches mikrobielles Wachstum nachgewiesen, deren geringe Intensität für eine Zerstörung dieser Filme nicht ausreichte. Die Resultate unterstreichen abermals die Relevanz der verschiedenen und praxisnahen Untersuchungsmethoden für den mikrobiellen Polymerabbau.

Das mikrobielle Wachstum wurde auf allen eingesetzten synthetischen Polymerfest-medien durch die verschiedenen Kupfersalze gehemmt (Tab. 18a-f, Abb. 34-37). Auf Grund der vorliegenden Ergebnisse wird gefolgert, daß die Kupfersalzkonzentration der Intensität des mikrobiellen Abbaus des synthetischen Polymers und der Kontamination des Objektes entsprechend eingesetzt werden sollte. Obgleich zum Schutz vieler synthetischer Polymere eine 0,1 %ige Kupfersalzkonzentration als ausreichend ange-sehen wird, ist eine 0,2 %ige Kupfersalzkonzentration häufig empfehlenswerter. Die geringere Hemmwirkung der Kupfersalze auf das Bakteriumwachstum im Vergleich zum Pilzwachstum wird auf den im Stoffwechsel der Bakterien benötigten Kupfer zurückgeführt (siehe Absch. 2.3.1. Isolierungsmedium für Bakterien). Aufgrund dessen ist bei einer starken bakteriellen Kontamination des Objektes eine 0,2 %ige Kupfersalzkonzentration in synthetischen Polymeren notwendig. Im Hinblick auf eine praktische Anwendung werden

differenzierte Aussagen zu den verschiedenen synthetischen Polymeren im Folgenden beschrieben.

Das mikrobielle Wachstum wurde auf **Klucel E** sehr intensiv durch die Kupfersalze gehemmt (Tab. 18a und Abb. 34). Deutlich wird dies besonders durch die starke Hemmwirkung der Kupfersalze auf *A. versicolor*, die das Wachstum auf Klucel E - Festmedien bereits mit einer 0,1 %igen Kupfersalzkonzentration bis zu 78 % und (Tab. 18a) auf Klucel E- Polymerfilmen sogar die vollständige Hemmung bewirkte (Abb. 44a und b). Die Wachstumshemmung der Mikroorganismen auf Klucel E wird auf die Hemmung der Cellulasen mittels Kupfer zurückgeführt, die von Garg und Neelakantan (1982), Gupta und Gupta (1979), Jermyn (1952), Mandels und Reese (1963), Sidhu et al. (1986) und Wood et al. (1980) und beschrieben wurde. Durch vorliegende Ergebnisse wurde bewiesen, daß Klucel E mittels einer 0,1 %igen Konzentration von Kupfer(II)sulfat, Kupfer(II)chlorid oder Kupfer(I)chlorid gegenüber einem mikrobiellen Angriff geschützt ist.

Der Zusatz von Kupfersalzen in **Mowilith DM 5** bewirkte einen so intensiven Schutz dieses Polymers gegenüber Mikroorganismen, daß nur noch geringes Wachstum möglich war (Tab. 18b und Abb. 35). Somit wird eine Anwendung von Mowilith DM 5 durch Zusatz von Kupfersalzen an kulturhistorischen Objekten erstmalig möglich, ohne daß eine völlige Zerstörung dieses Polymers erwartet wird. Empfohlen wird eine 0,2 %ige Kupfersalzkonzentration, unter deren Einfluß das mikrobielle Wachstum auf Polymerfestmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen bis zu 81 % gehemmt wurde. Bei geringer Kontamination des Objektes mit Pilzen wird eine 0,1 %ige Kupfersalzkonzentration als ausreichend angesehen, durch die das mikrobielle Pilzwachstum auf Polymerfilmen vollständig gehemmt wurde. Hingegen bei starker Besiedlung mit Hefen und Bakterien, die in geringerem Maße durch die Kupfersalze gehemmt wurden, sollte eine 0,2 %ige Konzentration nicht unterschritten werden.

In **Mowilith 20** wurden alle Kupfersalze erfolgreich zum Schutz gegenüber mikrobiellem Angriff eingesetzt, wodurch deren Einsatz in der Denkmalpflege empfehlenswert ist. Obgleich geringe Kupfersalzkonzentrationen (0,05 %) zur Reduzierung des mikrobiellen Wachstums führten (Tab. 18c), wurde die insgesamt geringere Hemmintensität im Vergleich zu der auf Mowilith DM 5 (Tab. 18b) deutlich. Somit waren auch die Mowilith 20 – Polymerfilme die einzigen, auf denen mit einer 0,1 %igen Kupfersalzkonzentration mikrobielles Wachstum zu einer geringen Zerstörung führte (Abb. 44g und h). Diese war allerdings im Vergleich zu den nicht geschützten Mowilith 20 – Polymerfilmen (Abb. 40) so gering, daß bei einer 0,2 %igen Kupfersalzkonzentration eine vollständige Hemmung des

mikrobiellen Angriffs erwartet wird. Für den Einsatz in der Denkmalpflege wird auf Grund dessen eine 0,2 %ige Kupfersalzkonzentration empfohlen.

Besonders deutlich wird die wachstumshemmende Wirkung der Kupfersalze in **Mowiol 4-98**. Dieses ansonsten intensiv als Substrat genutztes Polymer (Tab. 9d, Abb. 5), wird durch eine 0,2 %ige Kupfersalzkonzentration so erfolgreich geschützt, daß nur noch geringes mikrobielles Wachstum in kleinen Wachstumsradien und geringer Organismendichte auf Polymerfestmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen möglich war (Tab. 18d, Abb. 36). Eine Wachstumshemmung durch Kupfersalze bis zu 80 % veranschaulicht die intensive Wirkung. Gravierend ist auch die schon sehr intensive Wachstumshemmung durch eine 0,1 %ige Kupfersalzkonzentration, die bis zu 77 % des Wachstums von *C. sphaerospermum* auf Mowiol 4-98 hemmte (Tab. 18d). Während eine 0,1 %ige Kupfersalzkonzentration auf Polymerfestmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen zu einer deutlichen Wachstumshemmung (bis zu durchschnittlich 60 %) führte, wurde auf Polymerfilmen eine vollständige Hemmung der mikrobiellen Zerstörung der Polymerfilme nachgewiesen. Hierbei bewirkte das geringe Hyphenwachstum der Pilze auf den Polymerfilmen keine Zerstörung (Abb. 44c-f), die aufgrund dessen auch an Objekten nicht zu erwartet ist. Durch diese Resultate wird es erstmals möglich, Mowiol 4-98 in Verbindung mit Kupfersalzen für den Einsatz in der Denkmalpflege zu empfehlen. Wenn an Objekten ein hohes Mineralsalzangebot vorhanden ist, wird eine 0,2 %ige Kupfersalzkonzentration empfohlen.

Paraloid B-72 wurde durch die Kupfersalze geschützt, wodurch das mikrobielle Wachstum bis zu 68 % gehemmt wurde (Tab. 18e). Eine gravierende Wachstumshemmung (über 60 %) wurde nur bei wenigen Organismen erzielt, weil Paraloid B-72 insgesamt nicht so intensiv als Substrat genutzt wird, wie die anderen synthetischen Polymere (Tab. 9e). Bedeutend ist die gravierende Hemmung des Wachstums von *C. herbarum* und *C. sphaerospermum*, für die intensives Wachstum auf diesen Polymeren nachgewiesen wurde. Obwohl die Hemmwirkung der Kupfersalze auf Paraloid B-72 insgesamt schwächer war als auf den anderen Polymerfestmedien, wird auf Grund der vergleichsweise geringen Substratfunktion dieses Polymers, zum Schutz eine 0,1 %ige Kupfersalzkonzentration als ausreichend angesehen. Hiermit wird für Paraloid B-72 eine lange Dauerhaftigkeit an Objekten erwartet.

In **Primal AC 33** wurden die Kupfersalze erfolgreich als Schutzsubstanzen eingesetzt, wobei schon eine 0,1 %ige Kupfersalzkonzentration vielfach zu gravierenden Wachstumshemmungen auf Polymerfestmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen führte (bis zu 71 %), die noch durch eine 0,2 %ige Konzentration gesteigert wurde. Auffallend war die starke Hemmung des Bakterienwachstums durch die Kupfersalze, die so intensiv bei

anderen Polymeren nicht beobachtet wurde. Somit wird bei einer starken bakteriellen Kontamination des Objektes, auch bei vorhandenem Mineralsalzangebot, ein besonders intensiver Schutz von Primal AC 33 durch 0,1 %ige Kupfersalzkonzentrationen erwartet. Auf Grund der nachgewiesenen Hemmwirkung der Kupfersalze auf das Wachstum aller Mikroorganismen auf Primal AC 33 – Polymerfilmen (Abb. 44i-j) wird bei deren Anwendung an kulturhistorischen Objekten eine 0,1 %ige Kupfersalzkonzentration als ausreichend angesehen.

Hemmwirkung des Kupfers

Die Fähigkeit des Kupfers, Elektronen aufzunehmen und abzugeben, bedingt nicht nur seine physiologische Funktion, sondern ist auch für die toxikologisch relevanten Eigenschaften von Bedeutung. Reduzierte Agenzien können durch Elektronenübertragung die Bildung von Cu(I) induzieren.

$$Agenz_{(red)} + Cu^{2+} \longrightarrow Agenz_{(ox.)} + Cu^{1+} \qquad (I)$$

Unter aeroben Bedingungen reagiert Cu (I) mit molekularem Sauerstoff zum Superoxidradikal,

$$O_2 + Cu^{1+} \longleftrightarrow O_2^- + Cu^{2+} \qquad (II)$$

das spontan zu Wasserstoffperoxid und molekularem Sauerstoff dismutiert.

$$2\,O_2^- + 2\,H^+ \longrightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad (III)$$

Analog zu einer von Fenton vorgeschlagenen Reduktion von Wasserstoffperoxid durch Eisen (Fenton, 1894) wird Gleichung IV als Kupfer-Fenton-Reaktion bezeichnet.

$$Cu^{1+} + H_2O_2 \longrightarrow Cu^{2+} + OH^- + {}^\circ OH \qquad (IV)$$

Auf Grund der dargestellten Reaktionen führen Redoxreaktionen des Kupfers zu Bildung sogenannter Sauerstoffspezies (ROS), wozu u.a. das gebildete Wasserstoffperoxid (H_2O_2), das radikalische Superoxidanion (O_2^-) und das Hydroxylradikal (°OH) gehören. ROS reagieren mit biologischen Molekülen, was zu massiven Zell- und Gewebeschädigungen führt (Davies, 1995, Halliwell und Gutteridge, 1989; Sies, 1991).

Der Vergleich der wachstumshemmenden Wirkung von Kupfersulfat und den Kupferchloridverbindungen (Abb. 34-37,Tab. 18a-f) ergab, daß nur geringfügige Unterschiede in der Hemmintensität bestehen, obwohl die Kupfersalze unterschiedliche Kupferanteile (Cu(II)sulfat = 26 %, Cu(I)chlorid = 64 %, Cu(II)chlorid = 37 %) beinhalten. Daraus wird gefolgert, daß die Inhaltstoffe der synthetischen Polymere mit den Kupfersalzen unterschiedlich reagieren und somit die mikrobielle Wachstumshemmung nicht allein durch den Kupferanteil bestimmt wird. Daß Kupfer(I)chlorid, bezogen auf den höheren Kupferanteil, weniger toxisch ist als Kupfer(II)sulfat und Kupfer(II)chlorid, wird auf redoxinaktive Komplexbindung von Kupfer(I)chlorid an spezielle Polymerbestandteile zurückgeführt, so daß Reoxidation von Cu^{1+} zu Cu^{2+} über molekularen Sauerstoff (Gleichung II) nicht möglich ist. An Objekten kann die Reaktion des Kupfers mit organischen Bestandteilen zur Herabsetzung der toxischen Wirkung (Babich und Stotzky, 1980 und 1983) führen.

Einfluß des pH-Wertes in Verbindung mit Kupfersalzen

Infolge der Kupfersalzzugabe haben synthetische Polymere einen niedrigen pH-Wert (4,5). Auf Grund dessen wird vermutet, daß die Hemmung des mikrobiellen Wachstums neben der wachstumshemmenden Wirkung der Kupfersalze durch den sauren pH des Polymermediums unterstützt wird. An kulturhistorischen Objekten hingegen ist der pH-Wert häufig alkalisch, wodurch eine Beeinflussung der verwendeten synthetischen Polymeren nicht ausgeschlossen werden kann. Auf Grund dessen wurde der Einfluß des pH-Wertes auf die Hemmintensität der Kupfersalze überprüft, indem die Polymermedien auf pH 6 und 8 gepuffert wurden. Diese pH-Werte wurden ausgewählt, weil

- das intensivste mikrobielle Wachstum auf allen Polymermedien ohne Kupfersalze bei pH 6 nachgewiesen wurde
- an Objekten der pH-Wert überwiegend bei 8 liegt und
- Mikroorganismen bei pH-Werten zwischen 4 und 8 vermehrt Metalle aufnehmen (Brady und Ducan, 1994; Fourest und Roux, 1992).

Die Ergebnisse verdeutlichen, daß die Schutzfunktion der Kupfersalze unabhängig vom pH-Wert ist und in allen pH-Bereichen das mikrobielle Wachstum auf synthetischen Polymeren hemmt. Die etwas geringere Hemmwirkung der Kupfersalze bei pH 6 wird auf das insgesamt intensivere Wachstum der Mikroorganismen bei diesem pH-Wert zurückgeführt. Die stärkere Hemmung des mikrobiellen Wachstums bei pH 8 wird auf die ansteigende Toxizität des Kupfers auf Grund eines erhöhten Anstiegs der Kupferaufnahme bei diesem pH-Wert zurückgeführt, der für Pilze (Gadd, 1993; Gadd und Griffiths, 1980) und Algen (Steemann Nielsen und Kamp-Neilsen, 1970) nachgewiesen wurde.

Einsatz von kupfersalzgeschützten synthetischen Polymeren an kulturhistorischen Objekten

Kupfersalze zeichnen sich durch eine gute Verarbeitung in synthetischen Polymeren aus, die mit keinem Gesundheitsrisiko behaftet sind. Insgesamt besitzen Kupfersalze gute Eigenschaften für den Einsatz in synthetischen Polymeren an Objekten. Durch praxisnahe Untersuchungen mit kupfersalzgeschützten Polymerfilmen wurde der effektive Schutz dieser gegenüber einem mikrobiellen Angriff gezeigt. Die leichte Blaufärbung der Polymerfestmedien durch Kupfersalze trat bei Verarbeitung in Polymerfilmen optisch nicht in Erscheinung. Inwieweit leichte Verfärbungen oder Materialschäden an Objekten auftreten können, kann nicht beurteilt oder geprüft werden. Bei hoher Luftfeuchte könnten Reaktionen von Kupfersulfat mit Calciumbestandteilen des Objektes zu Gips die Schutzfunktion des Kupfers eventuell beeinträchtigen. Materialschäden durch die mögliche Bildung von Gips können nicht beurteilt werden. Durch vorliegende Ergebnisse zur wachstumshemmenden Wirkung von Kupfersalzen auf Mikroorganismen wurde eine Methode entwickelt, die üblicherweise verwendeten synthetischen Polymere zur Restaurierung und Konservierung von Kulturdenkmälern, von deren Einsatz auf Grund des mikrobiellen Angriffs ansonsten abgeraten wird, zu verwenden.

4.8. Verschiedene Faktoren beeinflussen den mikrobiellen Abbau synthetischer Polymere

Die biologische Abbaubarkeit von Polymeren wird durch verschiedene Voraussetzungen und Faktoren beeinflußt (Brill, 1995b). Hierzu gehört die Struktur, Art der Bindungen, Molekulargewicht, Hydrophobizität, Kristallinität und Oberflächenbeschaffenheit des Polymers. Außerdem beeinflußt Feuchtigkeit, Mikroorganismenspektrum, Temperatur, pH-Wert, Verfügbarkeit von Mineralstoffen und verwertbaren organischen Stoffen, Polymertyp und Oberflächenstruktur den mikrobiellen Abbau der Polymere.

An kulturhistorischen Objekten sind synthetische Polymere den Umwelteinflüssen wie Wärme, UV-Strahlung, Beregnung, sonstige Feuchtigkeit, atmosphärische Gase und mechanischen Einwirkungen ausgesetzt. Hierdurch können sich chemische Zusammensetzungen und Eigenschaften der Polymere verändern (McNeill, 1992; Zanardini et al., 2000). Acrylate (z. B. Paraloid B-72) gelten allgemein als unempfindlich gegenüber Alterung. Paraloid B-72 ist bei Alterung beständig in der Farbe, dem pH-Wert und dem Löslichkeitsverhalten (Down et al.,1996, Horton-James et al., 1991; Howells et al., 1984; Verdu et al., 1984). Hingegen auf Stein verändert Paraloid B-72 durch direkte Beregnung seine Oberflächenstrukturen (Tucci et al., 1985). Außerdem können durch ungenügende Eindringtiefe in pigmentierte Objektoberflächen bei Paraloid B-72 Farbveränderungen

auftreten (l'ons, 1983). Polyvinylacetat-Homopolymerisate (z. B. Mowilith 20) verlieren durch Lichteinfluß schneller ihre Flexibilität als das Polyvinylacetat-Copolymerisat Mowilith DM 5 (Down et al.,1996). Außerdem vergilben Polyvinylacetate durch Lichteinfluß schneller als Acrylate (Down et al.,1996). Primal AC 33, Mowilith DM 5 und Cellulose-derivate verändern sich infolge von Licht, Wärme und/oder UV-Strahlen (Horton-James et al., 1991; Howells et al., 1984; Timár-Balázsy, 1991 und Verdu et al., 1984). Dabei verändert sich Mowilith DM 5 und Klucel E in der Farbe und dem pH-Wert, während die Löslichkeit nicht beeinflußt wird. Bei Primal wird durch diese Umwelteinflüsse die Farbe und die Löslichkeit beeinträchtigt, während der pH-Wert nicht verändert wird. Polyvinylalkohole werden vielfach auf Grund ihrer guten Löslichkeit in Wasser und Reversibilität von Objekten verwendet, die sie bei Alterung ganz oder teilweise verlieren (Masschelein-Kleiner und Bergiers, 1984). Somit verlieren Polyvinylalkohole ihre bevorzugten Produkteigenschaften unter dem Einfluß von Umweltbedingungen. Ein standardisiertes Verfahren zur Alterung synthetischer Polymere, wie es von Feller (1978) für Cellulosederivate vorgeschlagen wurde, wäre sinnvoll. Durch Alterung verursachte Veränderung der Polymere beeinflussen die Polymereigenschaften, wodurch ein mikrobieller Angriff erleichtert werden kann. Auf Grund dessen sollten diese Aspekte bei der Wahl des synthetischen Polymers Beachtung finden.

Generell können Mikroorganismen primär die Zerstörung von synthetischen Polymeren verursachen, indem sie die Additive und/oder die Hauptbestandteile des Polymers abbauen. Häufig erfolgte ein mikrobieller Befall auch erst sekundär, nachdem das synthetische Polymer durch abiotische Einwirkungen (z. B. Umweltfaktoren) angegriffen und in seiner Struktur verändert wurde. Eine Veränderung der Polymeroberfläche bewirkt eine Herabsetzung des hydrophoben Charakters, wodurch von Mikroorganismen gebildete Exoenzyme besser wirksam werden können. Auch eine Spaltung der Polymerkette durch oxydative Reaktionen erleichtert einen mikrobiellen Abbau.

Die biologische Abbaubarkeit von synthetischen Polymeren wird außerdem durch das Vorhandensein anderer organischer Moleküle, die beispielsweise durch Oberflächen-verunreinigung verursacht werden, gefördert. Im Zusammenhang hiermit ist die Glastemperatur zu nennen, ein sogenannter Kennwert synthetischer Polymere, der eng mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften zusammenhängt. Die Glastemperatur der synthetischen Polymere gehört zu den Faktoren, die bei Anwendung der Materialien am Objekt häufig keine Beachtung finden. Wenn die Glastemperatur bei Raumtemperatur liegt, wie z. B. bei Mowilith DM 5 (3 ^{O}C), kann das synthetische Polymer leichter Staub binden (Masschelein-Kleiner und Bergiers, 1984), wodurch den Mikroorganismen

wiederum zusätzliche Nährstoffe zur Verfügung stehen. Von Herstellern werden nur vereinzelt Glastemperaturen in Technischen Merkblättern genannt (Mowilith DM 5 = 3 ^{O}C, Primal AC 33 = 9 ^{O}C, Primal AC 35 = 5-9 ^{O}C). Auf Grund fehlender Standardverfahren zur Bewertung von Glastemperaturen werden in der Literatur nur wenig verläßliche Werte angegeben. Somit ist ein Vergleich von Glastemperaturwerten aus verschiedenen Quellen fast unmöglich, da diese vom eingesetzten analytischen Verfahren abhängen (Schilling, 1989).

Die Festigung poröser Oberflächen ist auf eine möglichst tiefe Durchdringung des zu behandelnden Objektes mit dem synthetischen Polymer ausgerichtet. Bei Verwendung von synthetischen Polymeren auf Objektoberflächen wird zwischen der maximalen Eindringtiefe der Lösung und dem Bereich der tatsächlichen Polymerausscheidung unterschieden. Migration (Rückwanderung des Polymers zur Oberfläche) im Zuge der Lösungsmittelverdampfung ist dabei zu beachten. Eine Migration kann durch die Molekülgröße des Polymers, vom Lösungsmittel, von den Gefügeeigenschaften des Objektes und den Trocknungsbedingungen abhängig sein. Für Paraloid B-72 wurde eine Migration in feinkörnigen Kalksteinen nachgewiesen, und daß es für Festigung von grobporigem Material (z. B. Sandstein) ungeeignet ist (Domaslowski (1987/1988). Eine Migration von Paraloid B-72 aus Stein wird durch ein langsam verflüchtigendes Lösungsmittel verhindert (Domaslowski (1987/1988). Die Eindringtiefe der synthetischen Polymere wird vom Verwitterungszustand des Steins beeinflußt (Laurenzi-Tabasso und Santamaria, 1985). Für Paraloid B-72 wurde in porösem Stein eine Eindringtiefe von 0,5 - 1 cm ermittelt (Laurenzi-Tabasso und Santamaria, 1985), wobei sie vom Wassergehalt des Steins abhängig ist (Charola et al., 1985). Daß Paraloid B-72 nur in geringem Maße in die Steinoberfläche eindringt, zeigten rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen (Rossi-Manaresi und Tucci, 1985). Die Polymereigenschaften am Objekt stehen in direktem Zusammenhang mit dem Migrationsverhalten des Produktes. Die Eindringtiefe von Dispersionen in die Objektoberfläche wird, insbesondere bei feinporigem Material, von der Partikelgröße beeinflußt. Je größer die Partikelgröße in Dispersion ist (Absch. 3.3.1.2. und 4.3.3.), desto geringer ist die Eindringtiefe in die Oberfläche. Ungenügendes Durchdringen der Objektoberfläche mit dem Polymer begünstigt durch die unzureichende Festigung einen mikrobiellen Angriff.

4.9. Einsatz von Copolymere oder "kombinierten" Polymeren an Objekten

Synthetische Polymere werden seit vielen Jahren hergestellt und in verschiedenen Bereichen eingesetzt. Die Vorteile synthetischer Polymere sind einerseits in der oftmals leichteren Anwendung und Haltbarkeit und andererseits in der Variationsbreite bei der Herstellung im Vergleich zu Naturprodukten zu sehen. Während die Produkteigenschaften natürlicher Materialien nur gering modifiziert werden können, werden dagegen rein synthetische Polymere mit definierten Produkteigenschaften hergestellt. Eine Variation der Produkteigenschaften wird auch durch die Herstellung von Copolymeren gegeben, zu denen Paraloid B-72, Primal AC 33 und Primal AC 35 zählen. Eine weitere Variationsmöglichkeit der Produkteigenschaften besteht in der Kombination verschiedener synthetischer Polymere, die auch weitläufig als Copolymere bezeichnet werden. Ein Einsatz solcher Copolymere wird von Charola et al. (1986) und Laurenzi-Tabasso und Santamaria (1985) für den Bereich der Denkmalpfege empfohlen. Verbesserungen der Produkteigenschaften durch Kombination von Paraloid B-72 und Methyltrimethoxysilan zu einem Copolymerisat wurden von Wheeler et al. (1991) beschrieben. Auch für Paraloid B-72 in Verbindung mit Ethylsilicat 40 wurde, im Vergleich zu den einzelnen synthetischen Polymeren, eine Verbesserung der Eigenschaften bei der Konservierung von Stein nachgewiesen (Brus und Kotlik, 1996). Eine Kombination von Polyvinylacetat und Polymethylmethacrylat wird, im Vergleich zu reinem Polyvinylacetat, als stabiler gegenüber chemischen Angriffen erachtet (Jamieson und McNeill, 1976). Somit bleibt festzustellen, daß eine Kenntnis der Produkteigenschaften eine Kombination verschiedener Polymere zu Copolymeren ermöglicht, wodurch neue geeignete Produkte für den Bereich der Denkmalpflege entwickelt werden können.

4.10. Wichtige Eigenschaften synthetischer Polymere bei Anwendung an Objekten

Bei Einsatz synthetischer Polymere an kulturhistorischen Objekten werden besonders hohe Anforderungen an die Materialeigenschaften gestellt. Die synthetischen Polymere sollten sich ohne Beeinträchtigung des Substrats leicht verarbeiten lassen, ausreichende Haft- und Bindefestigkeit zeigen, lichtecht und ”reversibel” (Bellucci, 1999, Horie, 1988 und 1995) sein. Durch schwierige oder ungleichmäßige Anwendung können Bereiche mit besonders dicker Polymerschicht entstehen. Hierdurch können die Polymerfilme gasundurchlässig werden, was wiederum Auswirkungen auf das Mikroorganismenspektrum hat. Für das Erscheinungsbild der Polymere ist eine gute optische Anpassungsfähigkeit an das Objekt wichtig. Dies ist besonders schwierig mit synthetischen Polymeren, die schon bei gleichmäßiger und dünner Verwendung einen Glanz entwickeln (Paraloid B-72). In

diesem Zusammenhang ist der Brechungsindex der synthetischen Polymere (Seferis, 1989) als eine wichtige physikalische Eigenschaft zu nennen. Die Relevanz dieses Produktmerkmals ist abhängig von der Art der Verwendung, dem Untergrund und dem gewünschten Erscheinungsbild des Objektes.

Das wichtigste Kriterium für eine Dauerhaftigkeit gegenüber einem mikrobiellen Abbau ist die Zusammensetzung des Produktes. Wie die Produktanalysen bewiesen, besitzen nicht alle synthetischen Polymere gleich günstige Eigenschaften für einen mikrobiellen Angriff. Somit wurde deutlich, daß eine Beurteilung nur dann möglich ist, wenn die Zusammensetzungen und die Eigenschaften der synthetischen Polymere als Ganzes betrachtet werden. Bei einer Verwendung synthetischer Polymere am Objekt sind aber nicht nur diese, unter Laborbedingungen wichtigen Kriterien von Bedeutung, sondern auch verwendete Lösungsmittel und eine ordnungsgemäße Anwendung. Zusätzlich beeinflussen die Umweltbedingungen (z. B. Exposition am Objekt) die Eigenschaften und somit auch die Widerstandsfähigkeit gegenüber Mikroorganismen. Glatte, hydrophobe Oberflächen bieten geringere Besiedlungsmöglichkeiten für Mikroorganismen im Gegensatz zu rauhen, auf denen sich Schmutz ablagern kann oder sich Feuchtigkeitsfilme bilden können. Vermeidung von Schmutzablagerungen, deren kohlenstoffstickstoffhaltigen Bestandteile verwertet werden können, verbessern die Dauerhaftigkeit der synthetischen Polymere am Objekt.

Darüber hinaus kann nicht ausgeschlossen werden, daß originalverpackte synthetische Polymere durch fehlerhafte Konservierung bereits während des Produktionsprozesses mit Mikroorganismen kontaminiert sind (Brill, 1995a; Gillatt, 1990; Petersen et al., 1992; eigene Erfahrungen). Auf Grund dessen sollte bei Anwendung synthetischer Polymere am Objekt so steril wie möglich gearbeitet werden. Nicht verwendete, bereits geöffnete Verpackungen sollten optimalerweise nicht oder nur nach vorheriger Überprüfung auf eine mikrobielle Kontamination verwendet werden.

Durch mikrobielles Wachstum verursachte, gesundheitsgefährdende Risiken für den Restaurator sind weitere Aspekte bei Verwendung synthetischer Polymere an Objekten. Bei Einsatz synthetischer Polymere mit hoher mikrobieller Substratfunktion und günstigen klimatischen Objektbedingungen wird von einer Steigerung der mikrobiellen Kontamination des Objektes ausgegangen, denen der Restaurator bei weiteren Restaurierungen ausgesetzt ist. Wenn es sich dabei um fakultativ pathogene Mikroorganismen handelt, besteht somit eine Gesundheitsgefährdung für Restauratoren und Betrachter. Eine solche Gesundheitsgefährdung wurde für *E. jeanselmei* (BG Chemie, 1994; de Hoog, 1996) und

einige Schimmelpilze (Reiß, 1986; Seeliger und Heymer, 1981) beschrieben, die auf verschiedenen Objekten nachgewiesen wurden (Braams, 1992; Kuroczkin et a., 1988; Petersen et al., 1988a und 1988b).

Der mikrobielle Angriff auf synthetische Polymere kann in der Denkmalpflege nicht isoliert betrachtet werden. Ein Polymer, das dauerhafter gegenüber einem mikrobiellen Angriff ist als andere, aber für eine praktische Anwendung ungünstige Produkteigenschaften besitzt, wird an Objekten nicht eingesetzt. Andererseits sollte auch ein mikrobiell leicht angreifbares synthetisches Polymer nicht an mit Mikroorganismen besiedelten Objekten verwendet werden. Die Objekte bestehen aus verschiedenen Materialien, die zudem unterschiedlichen klimatischen Bedingungen ausgesetzt sind. Die Auswahl des Konservierungsmaterials obliegt dem Restaurator, der unter günstigen Voraussetzungen Unterstützung von naturwissenschaftlicher Seite hinsichtlich der mikrobiellen Kontamination und dem Artenspektrum erhält. Für die Auswahl eines geeigneten Polymers ist ein umfangreiches Wissen über die Produkteigenschaften und mikrobiellen Angriffsmöglichkeiten von immenser Wichtigkeit. Die Ergebnisse vorliegender Arbeit und anderer Autoren lassen einen sicheren Schluß zu: **Optimale Materialien für alle Objekte im Bereich Restaurierung/Konservierung gibt es nicht!!!** Für die Objekte sollten die synthetischen Polymere eingesetzt werden, die die günstigsten Eigenschaften mit den geringsten Kompromissen kombinieren.

Restaurierungs- und Schutzmaßnahmen an den Kulturgütern können bei falscher Einschätzung bzw. Nichtberücksichtigung mikrobieller Einflußnahme ohne die erwünschte nachhaltige Schutzwirkung bleiben oder sogar zu einer Verstärkung des mikrobiellen Befalls führen. Auch wenn synthetische Polymere keine Naturprodukte sind, sondern moderne Materialien, sollten man der Verwendung von "künstlichen Produkten" in Verbindung mit altehrwürdigen Bauten nicht skeptisch gegenüber stehen, denn unsere nachfolgenden Generationen werden uns dafür dankbar sein, daß wir ihnen die Prunkstücke aus der Vergangenheit erhalten haben. Für die Erhaltung unersetzlicher Kulturdenkmäler sollte jedes Material recht sein, egal ob Naturstoff oder ein moderner Kunststoff. Hauptsache er bringt den besten Schutz, der zum jetzigen Zeitpunkt für die Erhaltung dieser Denkmäler herangezogen werden kann. Hierbei können nur weitere vertiefende Untersuchungen und eine intensive Zusammenarbeit zwischen Restauratoren und Naturwissenschaftlern zu praxisrelevanten Ergebnissen führen.

5. Zusammenfassung

Gegenstand der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen war der mikrobielle Angriff und die Zerstörung synthetischer Polymere. Hierfür wurden Polymere ausgewählt, die häufig für Restaurierungen im In- und Ausland verwendet werden. Diese wurden mit Mikroorganismen beimpft, die an kulturhistorischen Objekten in Deutschland, Rußland, Brasilien und dem mediteranen Raum nachgewiesen wurden. Erstmalig wurde der mikrobielle Angriff schwarzer Pilze und deren charakteristischen Wuchsformen auf diese synthetischen Polymere nachgewiesen. Auf Grund vorliegender Ergebnisse mit insgesamt 29 Mikroorganismen wird eine Erweiterung des Organismenspektrums in standardisierten Untersuchungen zum Polymerabbau (ISO 846, 1997; ASTM G 21-90, 1990; ASTM G 22-76, 1990) empfohlen.

Die Ergebnisse der Produktanalysen bewiesen, daß sowohl hinsichtlich der Hauptbestandteile als auch der Additive von Seiten der Hersteller kaum aussagefähige Angaben über die synthetischen Polymere gemacht werden. So konnten neben den Hauptbestandteilen und weiteren chemischen Verbindungen Phthalat, Sulfat, Isothiazolin und Formaldehyd als Bestandteile verschiedener Polymere ermittelt werden. Zusätzlich wurden die Partikelgrößen in Dispersionen, der Wassergehalt der Polymerfilme und die Molekulargewichte der synthetischen Polymere bestimmt und deren mögliche Auswirkungen auf den mikrobiellen Angriff diskutiert.

Die Optimierung wissenschaftlicher Untersuchungsmethoden- und bedingungen zum Polymerabbau war ein wichtiger Aspekt dieser Arbeit. Deshalb wurden neben dem mikrobiellen Angriff auf Polymerfilme zwei weitere Kultivierungsformen (Fest- und Flüssigmedien) eingesetzt und deren Resultate gegenübergestellt. Die Relevanz der Untersuchungsmethoden wurde insbesondere bei Einsatz verschiedener Mikroorganismenarten deutlich. Darüber hinaus führten ergänzende Untersuchungen zum Einfluß der Polymerkonzentration und zusätzlicher Mineralsalze zur Optimierung der Untersuchungsbedingungen. Eine Förderung des Wachstums der Pilze, Hefen und Bakterien auf synthetischen Polymeren konnte durch zusätzliche Mineralsalze in geringem Maße nachgewiesen werden. Im Gegensatz dazu bewirkten die zusätzlichen Mineralsalze in den Polymermedien bei den schwarzen Pilzen keine Wachstumsförderung, sondern überraschenderweise sogar teilweise eine geringe Wachstumshemmung. Auf Grund vorliegender Ergebnisse konnte ausgeschlossen werden, daß Mineralsalze einen wachstumslimitierenden Faktor beim Abbau synthetischer Polymere durch Mikroorganismen darstellen und somit, entgegen den Angaben der Hersteller, genügend im Polymer enthalten sein müssen.

Die Gegenüberstellung von Cellulose und dem Cellulosederivat Klucel E als Substratquellen zeigte, daß auf Grund vorliegender Ergebnisse von dem Einsatz von Cellulose an Objekten abgeraten und für Klucel E eine längere Dauerhaftigkeit gegenüber einem mikrobiellen Angriff erwartet wird. Die nachgewiesene Substratspezifität der Mikroorganismen auf Cellulose und Klucel E ist ein bedeutendes Resultat. Darüber hinaus wurde gezeigt, daß *T. longibrachiatum* ein Spezialist sowohl für den Abbau von Cellulose als auch von Klucel E ist. Die Parallelen in der Intensität des mikrobiellen Abbaus beider Celluloseprodukte ermöglichten bedeutende Empfehlungen für den Bereich der Denkmalpflege.

Als ursächlich für den unterschiedlich intensiven mikrobiellen Angriff auf die Polyvinylacetat-Dispersion (Mowilith DM 5) und das Polyvinylacetat-Festprodukt (Mowilith 20) wurden die Additive angenommen. Zusätzlich konnten Esterasen als die hauptsächlichen Enzyme beim mikrobiellen Angriff auf Mowilith DM 5 und Mowilith 20 nachgewiesen werden.

Indem das vom Hersteller für die Restaurierung empfohlene Mowiol 4-88 ebenso intensiv von den Mikroorganismen angegriffen wurde, wie das in der Denkmalpflege häufig eingesetzte Mowiol 4-98, wurde eine Abhängigkeit des Polyvinylalkoholabbaus vom Hydrolysegrad des Polyvinylalkohols ausgeschlossen. Darüber hinaus zeigte sich, daß nicht nur die Additive den Mikroorganismen als Substrat dienten, sondern auch Polyvinylalkohol abgebaut wurde.

Die Parallelen in der Wachstumsintensiv der verschiedenen Mikroorganismen ließen deutliche Schlußfolgerungen zu, welche synthetischen Polymeren geeigneter für eine Restaurierung von kulturhistorischen Objekten sind. Bei Anwendung von Mowiol 4-98 und Mowiol 4-88 an Objekten wird auf Grund vorliegender Ergebnisse eine Förderung des mikrobiellen Wachstums erwartet. Ebenso wird auch der Einsatz von Mowilith DM 5 und Mowilith 20 auf Grund der guten Substratfunktion zur Wachstumsförderung der Mikroorganismen an Objekten führen. Durch das im Vergleich dazu deutlich geringere Wachstum der Mikroorganismen auf Klucel E, Primal AC 33 und Primal AC 35 werden diese als geeigneter für eine Anwendung in der Denkmalpflege angesehen. Aus mikrobiologischer Sicht wurde ein Einsatz von Paraloid B-72 als einziges Polymer für kulturhistorische Objekte empfohlen.

Zum Schutz synthetischer Polymere gegenüber einem mikrobiellen Angriff wurden erstmals Bariumsulfid, Bleioxid, Zinksulfat und Kupfersalze eingesetzt. Die Kupfersalze erwiesen sich am geeignetsten für den Einsatz als Schutzsubstanzen in synthetischen Polymeren. Von großer Bedeutung für die Restaurierung kulturhistorischer Objekte ist die durch Kupfersalze bewirkte Hemmung der mikrobiellen Zerstörung der Polymerfilme, die ohne diese Schutzsubstanzen gravierend waren.

Das Fazit dieser Arbeit ist einerseits der Nachweis, daß alle in den Untersuchungen eingesetzten synthetischen Polymere von Mikroorganismen angegriffen werden, und deshalb nur wenige für den Einsatz in der Denkmalpflege geeignet sind. Andererseits konnte ebenfalls nachgewiesen werden, daß durch den Zusatz von Kupfersalzen die synthetischen Polymere vor einem mikrobiellen Angriff geschützt werden. Somit wurde eine Methode entwickelt, die normalerweise verwendeten synthetischen Polymere zur Restaurierung von Kulturdenkmälern, von deren Einsatz auf Grund vorliegender Ergebnisse ansonsten abgeraten wurde, mit Hilfe von Kupfersalzen dennoch einzusetzen.

6. Literaturverzeichnis

Abdel-Kareem, O.M.A., 2000. Application of fungicides and polymers in preservation of linen textiles, Dissertation an der Economic Universität in Cracow, Polen.

Adroer, N., Casas, C., de Mas, C. und Sola, C., 1990. Mechanisms of formaldehyde biodegradation by *Pseudomonas putida*. Applied Microbiology and Biotechnology, 33, 217-220.

Agnini, E., 1999. Hinterglasbilder. Restauro, 4, 258-265.

Albertsson, A. und Karlsson, S., 1990. Biodegradation and test methods for environmental and biomedical applications of polymers. In: Barenberg, S.A., Brash, J.L., Narayan, R. und Redpath, A.E., Degradable materials: perspectives, issues and opportunities. CRC Press, Boca Raton, 263-286.

Allsopp, C. und Allsopp, D., 2001. An updated survey of commercial products used to protect materials against biodeterioration. International Biodeterioration & Biodegradation, 48, 1-4, 243.

Anagnostidis, K., Gehrmann, C., Groß, M., Krumbein, W.E., Lisi, S., Pantazidou, A., Urzì, C. und Zagari, M., 1992. Biodeterioration of marbles of the Parthenon and Propylaea, Acropolis, Athens – Associated organisms, decay, structures and treatment suggestions. II. International symposium for the conservation of monuments in the Mediteranean basin, 305-325.

Aqualon, 1995. Klucel Hydroxypropylcellulose. Physical and chemical properties. 250-2D REV 2-91 5M/39.001-E1.

ASTM G 21-90 (American Society for Testing Materials), 1990. Standard practice for determing resistance of synthetic polymeric materials to fungi. Annual Book of ASTM Standards, Vol. 08.01., 527-530.

ASTM G 22-76 (American Society for Testing Materials), 1990. Standard practice for determing resistance of plastics to bacteria. Annual Book of ASTM Standards, Vol. 08.01., 531-533.

ASTM G 29-90 (American Society for Testing Materials), 1990. Standard practice for determing algal resistance of plastic films. Annual Book of ASTM Standards, Vol. 08.01., 534-436.

Augusta, J., Müller, R.-J. und Widdecke, H., 1992. Biologisch abbaubare Kunststoffe: Testverfahren und Beurteilungskriterien. Chemie-Ingenieur-Technik, 64(5), 410-415.

Augusta, J., Müller, R.-J. und Widdecke, H., 1993. A rapid evaluation plate-test for the biodegradability of plastics. Applied Microbiology and Biotechnology, 39, 673-678.

Babich, H. und Stotzky, G., 1977. Sensitivity of various bacteria, including actinomycetes, and fungi to cadmium and the influence of pH on sensitivity. Applied and Environmental Microbiology, 33, 681-688.

Babich, H. und Stotzky, G., 1978. Toxicity of zinc to fungi, bacteria and coliphages: influence of chloride ions. Applied and Environmental Microbiolgy, 36, 904-910.

Babich, H. und Stotzky, G., 1979. Abiotic factors affecting the toxicity of lead to fungi. Applied and Environmental Microbiology, 38, 506-511.

Babich, H. und Stotzky, G., 1980. Physicochemical factors that influence the toxicity of heavy metals and gaseous pollutants to microorganisms. CRC Critical Reviews of Microbiology, 8, 99-105.

Babich, H. und Stotzky, G., 1982. Nickel toxicity to fungi: influence of environmental factors. Ecotoxicology and Environmental Safety, 6, 577-582.

Babich, H. und Stotzky, G., 1983. Influence of chemical speciation on the toxicity of heavy metals to the microbiota. In: Nriagu, J.O., Aquatic toxicology, Wiley & Sons, New York, 97-105.

Bailey, M.J., Siika-aho, M., Valkeajärvi, A. und Penttilä, M.E., 1993. Hydrolytic properties of two cellulases of *Trichoderma reesei* expressed in yeast. Biotechnology and Applied Biochemistry, 17, 65-76.

Banik, G. und Krist, G., 1996. Lösungsmittel in der Restaurierung. Verlag Der Apfel, 4. Auflage, Wien.

Bartolini, M., Pietrini, A.M. und Ricci, S., 1999. Use of UV-C irradiation on artistic stoneworks for control of algae and cyanobacteria. In: Of microbes and art, the role of microbial communities in the degradation and protection of cultural heritage. International conference on microbiology and conservation (ICMC '99). 16.-19.6.1999, Flortence, Italien, 221-227.

Bassi , M. und Giacobini, C., 2001. Scanning electron microscopy: a new technique in the study of the microbiology of works of art. International Biodeteriorationa & Biodegradation, 48, 1-4, 55-66.

Becker, H. und Gross, H., 1974. Über die Widerstandsfähigkeit makromolekularer Werkstoffe gegen mikrobiellen Angriff (Ein Übersichtsbericht). Material und Organismen, 9, 81-131.

Becker, T.W., Krumbein, W.E., Warscheid, T. und Resende, M.A., 1994. Investigations into microbiology. In: Ideas (Investigations into devices against environmental attack on stones), A German-Brazilian Projekt, GKSS-Forschungszentrum, Geesthacht, Germany, 147-185.

Béguin, P. und Aubert, J.-P., 1992. Cellulases. In: Lederberg, J., Encyclopedia of Microbiology, Academic Press, New York, Vol. 1, 467-477.

Béguin, P. und Aubert, J.-P., 1994. The biological degradation of cellulose. FEMS Microbiology Reviews, 13, 25-58.

Bellucci, R., 1999. A preliminary note on the use of enzymes in conservation: the removal of aged acrylic resin coatings with lipase. Studies in Conservation, 44 (4), 278-281.

BG Chemie (Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie), 1994. Eingruppierung biologischer Agenzien: Pilze, Jedermann-Verlag, Heidelberg, Merkblatt B 007, 5/94, ZH 1/347.

Berk, S., Ebert, H. und Teitell, L., 1957. Utilization of plasticizer and related compounds by fungi. Industrial and Engineering Chemistry, 49, 1115-1121.

Blackshaw, S. und Ward, S., 1988. Simple tests for assessing materials for use in conservation. In: Tate, J.O., Tennent, N.H. und Townsend, J.H., The proceedings of the symposium resins in conservation. Published by Scottish Society for Conservation and Restoration, Dupli-Quick, Edingburgh, 2-1 -2-15.

Bock, E., 1987. Biologisch induzierte Korrosion von Natursteinen - Starker Befall mit Nitrifikanten. Bautenschutz - Bausanierung, 1, 24-27.

Braams, J., 1992. Ecological studies on the fungal microflora inhabiting historical sandstone monuments. Dissertation an der Universität Oldenburg, 104 Seiten.

Bradford, M. M., 1976. A rapid and sensitive method for the quantification of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein dyebinding. Analytical Biochemistry, 72, 248-253.

Brady, D. und Ducan, J.R., 1994. Bioaccumulation of metal cations by *Saccharomyces cerevisiae*. Applied Microbiology and Biotechnology, 41, 149-154.

Brady, D., Glaum, D. und Duncan, J.R., 1994. Copper tolerance in *Saccharomyces cerevisiae*. Letters in Applied Microbiology, 245-250.

Brill, H., 1995a. Farben, Putze und Lacke. In: Brill, H., Mikrobielle Materialzerstörung und Materialschutz. Gustav Fischer Verlag, Jena, 162-187.

Brill, H., 1995b. Allgemeine Schutzmaßnahmen gegen biogene Materialzerstörung. In: Brill, H., Mikrobielle Materialzerstörung und Materialschutz. Gustav Fischer Verlag, Jena, 279-286.

Brown, A.E., 1946. The problem of fungal growth. Modern Plastics, 23, 186-190.

Brus, J. und Kotlik, P., 1996. Consolidation of stone by mixtures of alkoxysilane and acrylic polymer. Studies in Conservation, 41 (2), 109-119.

Bunt, J.S. und Rovira, A.D., 1955. Microbiological studies of some subantartic soils. Journal of Soil Science, 6, 119-128.

Burgess, R. und Darby, A.E., 1965. Microbiological testing of plastics. British Plastics, 38, 165-169.

Butin, H., Pehl, L., de Hoog, G.S. und Wollenzien, U., 1996. *Trimmatostroma abietis* sp. nov. (hyphomycetes) and related species. Antonie van Leeuwenhoek, 69, 203-209.

Caneva, G. und Salvadori, O., 1987. Biodeterioration of stone. In: Lazzarini, L. und Pieper, R., The deterioration and conservation of stone. Studies and documents on the cultural heritage, Vol. 16, Unesco, Venezia, 182-234.

Caneva, G., Nugari, M.P. und Salvadori, O., 1991. Biology in the conservation of works of art. Sintesi Grafica, Rom, 182 Seiten.

Carlson, S.M. und Schniewind, A.P., 1990. Residual solvents in wood-consolidant composites. Studies in Conservation, 35, 26-32.

Cavett, J.J. und Woodrow, M.N., 1968. A rapid method for determing degradation of plasticized PVC by microorganisms. In: Walters, H.H. und Elphick, J.J., Biodeterioration of materials, Elsevier Publishing, Amsterdam, 162-169.

Cervantes, C., 1990. Bacterial resistance to copper. Revista Latinoamericana de Microbiologia, 32, 321-325.

Cervantes, C. und Gutierrez-Corona, F., 1994. Copper resistance mechanisms in bacteria and fungi. FEMS Microbiology Reviews, 14, 121-138.

Charola, A.E. und Koestler, R.J., 1986. Scanning electron microscopy in the evaluation of consolidation treatments for stone. Scanning Electron Microscopy, 2, 479-484.

Charola, A.E., Laurenzi-Tabasso, M. und Santamaria, U., 1985. The effect of water on the hydrophobic properties of an acrylic resin. In: Felix, G., Vth International congress on deterioration and conservation of stone, Lausanne, 25.-27.9.1985, Presses Polytechniques Romandes, 739-747.

Charola, A.E., Tucci, A. und Koestler, R.J., 1986. On the reversibility of treatments with acrylic/silicone resin mixtures. Journal of the American Institute for Conservation, 25 (2), 83-92.

Cooksey, D.A., 1993. Copper uptake and resistance in bacteria. Molecular Microbiology, 7(1), 1-5.

Coughlan, M.P., 1985. The properties of fungal and bacterial cellulases with comment on their production and application. In: Russell, G.E., Biotechnology and Genetic Engineering Reviews, Vol. 3, 39-109.

Coutts, A.D. und Smith, R.E., 1976. Factors influencing the production of cellulases by *Sporotrichum thermophile*. Applied and Environmental Microbiology, 31(6), 819-825.

Cox, H.H.J., Houtman, J.H.M., Doddema, H.J. und Harder, W., 1993. Growth of the black yeast *Exophiala jeanselmei* on styrene and styrene-related compounds. Applied Microbiololgy and Biotechnology, 39, 372-376.

Cox, H.H.J., Faber, B.W., Van Heiningen, W.N.M., Radhoe, H., Doddema, H.J. und Harder, W., 1996. Styrene metabolism in *Exophiala jeanselmei* and involvement of a cytrochrome P-450-dependent styrene monooxygenase. Applied and Environmental Microbiology,62(4),1471-1474.

Cresswell, M.A., Attwell, R.W. und Dempsey, M.J., 1988. Detection of cellulolytic actinomycetes using cellulose azure. Journal of Microbiological Methods, 87, 299-302.

Cresswell, M.A. und Holland, K., 1995. Preservation of polymer dispersions and adhesives formulations. In: Morpeth, F.F., Preservation of surfactant formulations, Blackie Academic and Professional, London, 9, 212-262.

Davies, K.J.A., 1995. Oxidative stress: the paradox of aerobic life. In: Rice-Evans, C., Halliwell, B. und Lunt, G.G., Free radicals and oxidative stress: environment, drugs and food additives. London, Portland Press, 1-31.

Davis, A. und Sims, D., 1983. Weathering of polymers. Applied Science Publishers, London.

De Hoog, G.S., 1996. Risk assessment of fungi reported from humans and animals. Mycoses, 39, 407-417.

De la Rie, E.R., 1988. Polymer stabilizers. A survey with reference to possible applications in the conservation field. Studies in Conservation, 33, 9-22.

Delgado, L., Trejo, B.A., Huitron, C. und Aguilar, G., 1992. Pectin lyase from *Aspergillus* sp. CH-Y-1043. Applied Microbiology and Biotechnology, 39, 515-519.

De Witte, E., 1973/1974. The protection of silverware with varnishes. Bulletin Institut Royal Du Patrimoine Artistique, 14, 140-151.

De Witte, E., 1976/1977. Polyvinyl alcohol - Some theoretical and practical informations for restorers. Bulletin Institut Royal Du Patrimoine Artistique, 16, 120-129.

De Witte, E., Goessens-Landrie, M., Goethals, E.J. und Simonds, R., 1978. The structure of 'old' and 'new' Paraloid B-72. In: ICOM Committe for Conservation, 5th Triennial meeting, Zagreb, 1978, 78/16/3.

De Witte, E., Goessens-Landrie, M., Goethals, E.J., Van Lerberghe, K. und Van Springel, C., 1981. Synthesis of an acrylic varnish with high refractive index. In: ICOM Committee for Conservation, 6th Triennial meeting, Ottawa 1981, 81/16/4-1 - 81/16/4-7.

De Witte, E., Florquin, S. und Goessens-Landrie, M., 1984. Influence of the modification of dispersions on film properties. In: Brommelle, N.S., Pye, E.M., Smith, P. und Thomson, G., Adhesives and consolidants. Preprints of the contributions to the Paris Congress, 2-8 September 1984, 32-35.

Diakumaku, E., 1992. Untersuchungen zur Wirkung handelsüblicher Biozide und anderer Techniken bei der Eindämmung des Mikrobenbefalls von Marmor. Diplomarbeit an der Universität Oldenburg,

Diakumaku, E., 1996. Investigations on the role of black fungi and their pigments in the deterioration of monuments. Dissertation an der Universität Oldenburg.

Diakumaku, E., Gorbushina, A.A., Krumbein, W.E., Panina, L. und Soukharjevski, S., 1995. Black fungi in marble and limestones - an aesthetical, chemical and physical problem for the conservation of monuments. The Science of the Total Environment, 167, 295-304.

Diakumaku, E., Gorbushina, A.A. und Krumbein, W.E., 1997. Treatments of biodeteriorated monuments with biocides – Acropolis, Athens, and other sites in the Mediterranean basin. In: Moropoulou, A., Zezza, F., Kollias, E. und Papachristodoulou, I., Proceedings 4th international symposium on the conservation of monuments in the Mediterranean, National Technical University of Athens, Athens, 99-108.

Diehl, M.A. und Chapman, J.S., 1999. Association of the biocide 5-chloro-2-methyl-isothiazol-3-one with *Pseudomonas aeruginosa* and *Pseudomonas fluorescens*. International Biodeterioration & Biodegradation, 44, 4, 191-199.

Dimond, A.E. und Horsfall, J.G., 1943. Preventing the bacterial oxidation of rubber. Science, 97, 144-150.

DIN 50008 (Deutsches Institut für Normung e.V.), Teil 1, 1983. Klimate und ihre technische Anwendung; Konstantklimate über wäßrigen Lösungen; Gesättigte Salzlösungen-Glycerinlösungen. Prüfnormen für Überzüge und Korrosion, 175, Beuth Verlag, Berlin, 11-14.

DIN 53739 (Deutsches Institut für Normung e.V.), 1994. Prüfung von Kunststoffen; Einfluß von Pilzen und Bakterien; Visuelle Beurteilung; Änderung der Massen oder der physikalischen Eigenschaften. Katalog für technische Regeln, Bd 1/2, 1083.

Domaslowski, W., 1987/1988. The mechanism of polymer migration in porous stones. Wiener Berichte über Naturwissenschaft in der Kunst, 4/5, 402-425.

Doménech-Carbó, M.T., 1999. Evaluation of the phase inversion process as an application method for synthetic polymers in conservation work. Studies in Conservation, 44 (1), 19-28.

Dornieden, T., Gorbushina, A.A. und Krumbein, W.E., 1997. Änderungen der physikalischen Eigenschaften von Marmor durch Pilzbewuchs. In: Wittmann, F.H., Internationale Zeitschrift für Bauinstandsetzung, 3. Jahrgang, 5, Aedificatio Verlag Freiburg, 441-456.

Down, J.L., MacDonald, M.A., Tétreault, J. und Williams, R.S., 1996. Adhesive testing at the Canadian Conservation Institute - an evaluation of selected poly(vinyl acetate) and acrylic adhesives. Studies in Conservation, 41, 19-44.

Drewello, R., 1993. Korrosion von Modellgläsern durch mikrobielle Stoffwechselprodukte. Diplomarbeit an der Universität Erlangen, 69 Seiten.

Dupont, A., 2000. Cellulose degradation in an acetic acid environment. Studies in Conservation, 5 (3), 201-210.

Eckhardt, F.E.W., 1982. Mikroorganismen und Gesteinsverwitterung. Beobachtungen und Untersuchungen zur mikrobiellen Verwitterung von Steinen und mineralischen Baustoffen (Putz) am Beispiel eines Sandsteindenkmals. Habilitationsschrift an der Universität Kiel.

Eckhardt, F.E.W., 1994. Mikrobielle Vielfalt auf Werkstoffen und Besiedlungswege. Werkstoffe und Korrosion, 45, 152-156.

Eggins, H.O.W., Mills, J., Holt, A. und Scott, G. 1971. Biodeterioration and biodegradation of synthetic materials. In: Sykes, G. und Skinner, F.A., Microbial aspects of pollution, Academic Press, London, 267-272.

Ellouz Chaabouni, E., Belguith, H., Hassairi, I., M'Rad, K. und Ellouz, R., 1995. Optimization of cellulase production by *Penicillium occitanis*. Applied Microbiology and Biotechnology, 43, 267-269.

Eltgen, U., 1999. Steinfragmente aus einer früchristlichen Kirche in Ägypten. Restauro, 4, 270-277.

Fahd, M.-I., 1994. Resistance of some consolidation materials to microorganisms, Paraloid B-72, Primal AC 33, Namex and Befix. Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung, 8(1), 147-149.

Falvey, D., 1981. The advantages of Mowiol (polyvinyl alcohol): comparative studies of organic and synthetic binding media for fillers for paintings on Canvas. In: ICOM Committee for Conservation, 6th triennial meeting, Ottawa 1981, 81/2/13/1-81/2/13/11.

Farmer, D.B., 1992. Polyvinyl alcohol in emulsion polymerization. In: Finch, C.A., Polyvinyl alcohol developments, Wiley & Sons, New York, 433-467.

Felcht, U.-H., 1985. Cellulose ethers-synthesis, application and analytical aspects. In: Kennedy, J.F., Phillips, G.O., Wedlock, D.J. und Williams, P.A.. Cellulose and its derivates: chemistry, biochemistry and applications. Halsted Press, New York, 273-284.

Feller, R.L., 1978. Standards in the evaluation of thermoplastic resins. In: ICOM Committe for Conservation, 5th Triennial meeting, Zagreb, 1978, 78/16/4/1-78/16/4/10.

Feller, R.L. und Wilt, M., 1990. Evaluation of cellulose ethers for conservation. The Getty Conservation Institute, USA, 161 Seiten.

Fenton, H.J.H., 1894. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. Journal of the Chemical Society, 65, 899-910.

Ferchak, J.D. und Pye, E.K., 1983. Effect of cellobiose, glucose, ethanol and metal ions on the cellulase enzyme complex of *Thermomonospora fusca*. Biotechnology and Bioengineering, 25, 2865-2872.

Fernley, H.N., 1963. The use of reactive dyestuffs in enzymology: new substrates for cellulolytic enzymes. Biochemical Journal, 87, 90-95.

Filip, Z., 1979. Polyurethane as the sole nutrient source for *Aspergillus niger* and *Cladosporium herbarum.* European Journal of Applied Microbiolgy and Biotechnology, 7, 277-280.

Finch, C.A., 1992. Biodegradability and effluent disposal of polyvinyl alcohol. In: Finch, C.A.,Polyvinyl alcohol developments, Wiley & Sons, New York, 767-771.

Finley, J.H., 1961. Spectrophotometric determination of polyvinyl alcohl in paper coatings. Analytical Chemistry, 33(13), 1925-1927.

Fischer, K., 1984. Eliminierung von Polyvinylalkohol aus Abwässern. Melliand Textilberichte, 65, 269-274 und 340-345.

Fourest, E. und Roux, J.C., 1992. Heavy metal biosorption by fungal mycelial by-products: mechanisms and influence of pH. Applied Microbiology and Biotechnology, 37, 399-403.

Gadd, G.M., 1993. Interactions of fungi with toxic metals. New Phytologist, 124, 25-60.

Gadd, G.M. und Griffiths, A.J., 1980. Influence of pH on toxicity and uptake of copper in *Aureobasidium pullulans*. Transaction of the British Mycology Society, 75, 91-99.

Garg, S.K. und Neelakantan, H., 1982. Studies on the properties of cellulase enzyme from *Aspergillus terreus* GN1. Biotechnology and Bioenergeering, 24, 737-742.

Garg, K.L., Jain, K.K. und Mishra, A.K., 1995. Role of fungi in the deterioration of wall paintings. The Science of the Total Environment, 167, 255-271.

Gehrmann, C., Petersen, K. und Krumbein, W.E., 1992. Endolithic lichens and the corrosion of carbonate rocks – a study of biopitting. International Journal of Mycology and Lichenology, 5, 37-48.

Gelman, R.A., 1982. Characterization of carboxymethylcellulose: distribution of substituent groups along the chain. Journal of Applied Polymer Science, 27, 2957-2964.

Giacobini, C., De Cicco, M.A., Tiglie, E. und Accardo, G., 1988. Actinomycetes and biodeterioration in the field of fine art. In: Houghton, D.R., Smith, R.N. und Eggins, O.W., Biodeterioration 7, Elsevier Applied Science, 418-423.

Gillat, J., 1990. The biodeterioration of polymer emulsions and its prevention with biocides. International Biodeterioration, 26, 205-216.

Gillatt, J.W. und Cresswell, M.A., im Druck. Development of a method for evaluating microbiocidal efficacy in aqueous polymer dispersions, Part II: Establishment of a recommended microbial inoculum.

Glover, R., 1993. Markets for degradable plastics. International Biodeterioration & Biodegradation, 31, 171-178.

Gorbushina, A.A. und Krumbein, W.E., 1999. The poikilotrophic micro-organism and its environment. In: Seckbach, J., Enigmatic microorganisms and life in extreme environments, Kluwer Academic Publishers, 177-185.

Gorbushina, A.A., Krumbein, W.E., Hamman, C.H., Panina, L., Soukharjevski, S. und Wollenzien, U., 1993. Role of black fungi in color change and biodeterioration of antique marbles. Geomicrobiology Journal, 11, 205-221.

Gorbushina, A.A., Krumbein, W.E. und Vlasov, D.Y., 1996. Biocarst cycles on monument surfaces. In: Pancella, R., Preservation and restauration of cultural heritage, Proceedings of the 1995 LPC Congress, Lausanne, 319-332.

Gorbushina A.A., Krumbein, W.E. und Vlasov, D.Y., 1997. The fungal microcosm of Mediterranean monuments and sites - past, present and future. In: Moropoulou, A., Zezza, F., Kollias, E. und Papachristodoulou, I., 4th International symposium on the conservation of monuments in the Mediterranean, National Technical University of Athens, Athen, 261-270.

Gorbushina, A.A., Krumbein, W.E. und Palinska, K., 1999. Poikilotroph growth patters in rock inhabiting cyanobacteria. In: Peschek, T., Löffelhardt, U. und Schmetterer, H., Proceedingband: The phototrophic prokaryotes, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 657-664.

Grassie, N. und Scott, G., 1985. Polymer degradation and stabilisation. Cambridge University Press, Cambridge.

Griffin, P.S., Indictor, N. und Koestler, R.J., 1991. The biodeterioration of stone: a review of deterioration mechanisms, conservation case histories, and treatment. International Biodeterioration, 28, 187-207.

Grote, G. und Krumbein, W.E., 1992. Microbial precipitation of manganese by bacteria and fungi from desert rock and rock varnish. Geomicrobiology Journal, 10 (1), 49-57.

Gu, J.-D., Coulter, S., Eberiel, D., McCarthy, S.P. und Gross, R.A., 1993. A respirometric method to measure mineralization of polymeric materials in a matured compost environment. Journal of Environmental Polymer Degradation, 1(4), 293-299.

Guglielminetti, M., Morghen, C.D.G., Radaelli, A., Bistoni, F., Carruba, G., Spera, G. und Caretta, G., 1994. Mycological and ultrastructural studies to evaluate biodeterioration of mural paintings. Detection of fungi and mites in Fresco of the Monastery of St. Damian in Assisi. International Biodeterioration & Biodegradation, 19, 269-283.

Gupta, J.K. und Gupta, Y.P., 1979. Properties of cellulase from *Trichoderma viride*. Folia Microbiology, 24, 269-272.

Hagen, P., Reese, E.T. und Stamm, O.A., 1966. Zur Reaktion von Reaktivfarbstoffen mit Cellulose. IV. Enzymatische Hydrolyse reaktiv gefärbter Cellulose. Helvetica Chimica Acta, 49, 2278-2287.

Halliwell, B. und Gutteridge, J.M.C., 1989. Free radicals in biology and medicine, second edition, Clarendon Press, Oxford.

Hankin, L. und Anagnostakis, S.L., 1977. Solid media containing carboxymethyl-cellulose to detect c_x cellulase activity of microorganisms. Journal of General Microbiology, 98, 109-115.

Hansen, E.F., Derrick, M.R., Schilling, M.R. und Garcia, R., 1991. The effects of solution application on some mechanical and physical properties of thermoplastic amorphous polymers used in conservation: Poly(vinyl acetate)s. Journal of the American Institute for Conservation, 30(2), 202-213.

Hashimoto, S. und Fujita, M., 1985. Isolation of a bacterium requiring three amino acids for polyvinyl alcohol degradation. Journal of Fermentation Technology, 63 (5), 471-474.

Hazeu, W., 1967. Results of the first interlaboratory experiment on biodeterioration of plastics. International Biodeterioration Bulletin, 3, 15-19.

Hesketh, A.J., 2000. An investigation into the biodegradation of synthetic polymer dispersions employing a model system based on polyvinyl acetate. Dissertation an der Universität Manchester.

Hesketh, A.J., Cresswell, M.A., Gowland, P. und Gowland, P.C., 1995. Microbial biodegradation of polyvinyl acetate (PVAc) emulsions. In: Bousher, A., Chandra, M. und Edyvean, R., Biodeterioration and Biodegradation 9, Proceedings of the 9th international biodeterioration and biodegradation symposium, Leeds, UK, 5-10.9.1993, 288-296.

Heyn, C., 1993. Wechselwirkungen zwischen von Wandmalereien isolierten und in der Restaurierung/Konservierung eingesetzten synthetischen Polymeren. Diplomarbeit an der Universität Oldenburg, 150 Seiten.

Heyn, C., Petersen, K. und Krumbein, W.E., 1995. Investigations on the microbial degradation of synthetic polymers used in the conservation and restoration of art objects. In: Bousher, A., Chandra, M. und Edyvean, R., Biodeterioration and Biodegradation 9, Proceedings of the 9th international biodeterioration and biodegradation symposium, Leeds, UK, 5-10.9.1993, 73-79.

Heyn, C., Petersen, K. und Krumbein, W.E., 1996a. Untersuchungen zum mikrobiellen Abbau in der Denkmalpfege eingesetzter synthetischer Polymere. Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung, 10(1), 87-105.

Heyn, C., Petersen, K. und Krumbein, W.E., 1996b. Synthetische Polymere für die Festigung von Wandmalereien? Mikrobieller Befall in der Krypta von St. Maria im Kapitol. Restauro, 4/96, 254-259.

Heyn, C., Petersen, K. und Krumbein, W.E., im Druck. Mikrobieller Angriff auf synthetische Polymere und deren möglicher Schutz durch Kupfer. Schimmel-Gefahr für Mensch und Kulturgut durch Mikroorganismen, Internationale Fachtagung im Rahmen der Mutec. 21.-23. Juni 2001, München.

Hilge, K., Petersen, K. und Krumbein, W.E., 1998. Auswirkung von UV-Bestrahlung und Ozon auf die Stoffwechselaktivität von Gestein und Putz besiedelnden Mikroorganismen. Zeitschrift für Kunststechnologie und Konservierung, 12 (1), 162-173.

Hoechst, 1981. Technisches Merkblatt für Mowilith DM 5.

Hoechst, 1990. Technisches Merkblatt für Mowiol.

Hoechst, 1992a. Informationsschrift zur Konservierung und Restaurierung.

Hoechst, 1992b. Technisches Merkblatt für Mowilith 20 und Mowilith 35/73.

Honsinger, D. und Sasse, H.R., 1988. Neue Wege zum Schutz und zur Substanzerhaltung von Sandsteinoberflächen unter Verwendung von Polymeren. Bautenschutz und Bausanierung, 11, 205-211.

Horie, C.V., 1987. Materials for conservation. Organic consolidants, adhesives and coatings, Butterworths, London.

Horie, C.V., 1988. Reversibility of polymer treatments. In: Tate, J.O., Tennent, N.H. und Townsend, J.H., The proceedings of the symposium „Resins in conservation“, 21-22 May 1982, Scottish Society for Conservation and Restoration, Dupli-Quick, Edingburgh, 3/1-3/6.

Horie, C.V., 1995. Resins – useful but a problem? In: Resins ancient and modern, Preprints of the SSCRS, 2nd Resins conference, University of Aberdeen, 13-14. September 1995, Edingburgh, 1-5.

Horton-James, D., Walston, S. und Zounis, S., 1991. Evaluation of the stability, appearance and performance of resins for the adhesion of flaking paint on ethnographic objects. Studies in Conservation, 36, 203-221.

Howells, R., Burnstock, A., Hedley, G. und Hackney, S., 1984. Polymer dispersions artificially aged. In: Brommelle, N.S., Pye, E.M., Smith, P. und Thomson, G., Adhesives and consolidants, Preprints of the contributions to the Paris Congress, 2-8 September 1984, 36-43.

Huang, S.J., 1985. Biodegradable polymers. In: Encyclopedia of polymer science and engineering, Vol. 2, Wiley & Sons, New York, 220-243.

Hueck, H.J., 1974. Criteria for the assessment of the biodegradabilitiy of polymers. International Bioterioration Bulletin, 10 (3), 87-90.

Hueck van der Plas, E., 1968. The micro-biological deterioration of porous building materials. International Biodeterioration Bulletin, 4, 11-28.

Hueck van der Plas, E., 2001. Survey of commercial products used to protect materials against biological deterioration. International Biodeteriorationa & Biodegradation, 48, 1-4, 244.

Hübner, J., 1990. Beratungsgesellschaft für Mineralöl-Anwendungstechnik mbH (Hamburg), 6.

Ianotti, G., Fair, N. und Tempesta, M., 1990. Studies on the environmental degradation of starch-based plastics. In: Barenberg, S.A., Brash, J.L., Narayan, R. und Redpath, A.E., Degradable materials: perspectives, issues and opportunities. CRC Press, Boca Raton, 425-439.

Ionita, I., 1971. Contributions to the study of the biodeterioration of the work of art and historic monuments. III. Species of fungi isolated from stone monuments. Revue of the Roumanian Biology and Botanik, 16, 433-436.

I'ons, A., 1983. Friable ochre surfaces: further research into the problems of colour changes associated with synthetic resin consolidation. AICCM Bulletin, Vol. 9(3/4), 13-33.

ISO 846 (International Organization for Standardization), 1997. Plastics-determination of behaviour under the action of fungi and bacteria-evaluation by visual examination or measurement of change in mass or physical properties.

Jamieson, A. und McNeill, I.C., 1976. Degradation of polymer mixtures. VIII. Blends of poly(vinyl acetate) with poly(methyl methacrylate). Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 14, 1839-1856.

Jaton, C., 1971. Contribution a l'etude de l'alteration microbiologique des pierres de monuments en France. Dissertation, Paris.

Jermyn, M.A., 1952. Fungal cellulases. Australian Journal of Science Research, 5, 409-432.

Jones, E.S.L., 1968. Some problems posed by quality screening for biodeterioration. In: Walters, A.H. und Elphick, J.J., Biodeterioration of materials, Elsevier Publishing, 188-197.

Kaiser, J.-P. und Raschle, P., 1996. Untersuchungen zum mikrobiellen Bewuchs von Beschichtungsmaterialien und dem Einfluss einiger ausgewählter Biozide. Restauratorenblätter 16, Fassadenmalerei, Forschungsprojekt Eurocare 492 Muralpainting, Mayer & Comp, Wien, 121-126.

Kalra, M.K., Sidhu, M.S. und Sandhu, D.K., 1986. Partial purification, characterization and regulation of cellulolytic enzymes from *Trichoderma longibrachiatum*. Journal of Applied Bacteriology, 61, 73-80.

Kaplan, A.M., 1964. Comments on the respirometric technique for assessment of microbiological susceptibility of materials. Developments in Industrial Microbiology, 6, 191-201.

Kaplan, A.M., Greenberger, M. und Wendt, T.M., 1970. Evaluation of biocides for treatment of polyvinyl chloride film. Polymer Engineering and Science, 10 (4), 241-246.

Kastien, H. und Sutter, H.-P., 1992. Der quantitative mikrobiologische Abbau von Lackkunstharzen und Polymerdispersionen. Farbe und Lacke, 98(7), 505-508.

Kay, M.J., Morton, L.H.G. und Prince, E.L., 1991. Bacterial degradation of polyester polyurethane. International Biodeterioration, 27, 205-222.

Kayser, D., 1985. Manometrische Methoden. Schriften B. Braun, Melsungen.

Kelen, T., 1983. Polymer degradation. Van Nostrand Reinhold Company, New York.

Kelley, J. und Allsopp, D., 1987. Mould growth testing of materials, components and equipment to national and international standards. In: Hopton, J.W. und Hill, E.C., Industrial microbiological testing, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 23-37.

Kelley, J. und Livingstone, S., 1991. The effect of routine maintenance regimes on fungi employed in the challenge testing of polymeric materials. In: Biodegradation and biodeterioration of synthetic polymers, The Biodeterioration Society, Spring meeting, 8-9.4.1991, Preston, UK.

Kelley, J. und Yaghmaie, P.A., 2001. Screening of fungal strains employed in the testing of plastics materials. International Biodeterioration & Biodegradation, 48, 1-4, 84-93.

Kersters, K. und De Ley, J., 1971. Enzymic tests with resting cells and cell-free extracts. In: Norris, J.R. und Ribbons, D.W.. Methods in microbiology, Vol. 6, Academic Press, San Diego, London, 3-52.

King, B. und Eggins, H.O.W., 1989. Some observations on decay mechanisms of microfungi deteriorating wood. In: Walters, A.H. und Van der Plas, E.H.H.. Biodeterioration of materials, Applied Science Publishers, London, 145-151.

King, A.D., Hocking, A.D. und Pitts, J.I., 1979. Dichlorane rose bengale medium for enumeration and isolation of moulds from foods. Applied and Environmental Microbiology, 37, 959-964.

Klausmeier, R.E., 1966. The effect of extraneous nutrients on the biodeterioration of plastics. Society of Chemical Industry, Monograph, 23, 232-243.

Klausmeier, R.E., 1972. Results of the second interlaboratory experiment on the biodeterioration of plastics. International Biodeterioration Bulletin, 8 (1), 3-7.

Klausmeier, R.E. und Jones, W.A., 1961. Microbial degradation of plasticizers. Developments in Industrial Microbiology, 2, 47-51.

Klausmeier, R.E. und Osmon, J.L., 1976. Biodegradation of plastics by actinomycetes. In: Sharpley, J.M. und Kaplan, A.M., Biodeterioration of materials, Vol. 3, Apllied Science Publishers, 815-820.

Klop, W. und Kooiman, P., 1965. The action of celluloytic enzymes on substituted celluloses. Biochimica et Biophysica Acta, 99, 102-120.

Klug, E.D., Winquist, D.P. und Lewis, C.A., 1973. Studies on the distribution of substituents in hydroxyethylcellulose. In: Bikales, N.M., Water-soluble polymers, Plenum Press, New York, 401-416.

Koestler, R.J., 2000. Polymers and resins as food for Microbes. In: Ciferri, O., Tiano, P. und Mastromei, G., Of microbes and art, The role of microbial communities in the degradation and protection of cultural heritage, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 153-167.

Koestler, R.J., 2001. Biodeterioration of cultural property: a bibliograhy. International Biodeterioration & Biodegradation, 48, 1-4, 211-212.

Koestler, R.J. und Santoro, E.D., 1988. Assessment of the susceptibility to biodeterioration of selected polymers and resins. Final report submitted to the Getty Conservation Institute. 96 Seiten.

Koestler, R.J., Charola, A.E., Wypyski, M. und Lee, J.J., 1985. Microbiologically induced deterioration of dolomitic and calcitic stone as viewed by scanning electron microscopy. In: Felix, G., Vth International congress on deterioration and conservation of stone, 25.-27.9.1985, Lausanne, Presses Polytechniques Romandes, 617-626.

Koestler, R.J. und Santoro, E.D., Druzik, J., Preusser, F., Koepp, L. und Derrick, M., 1988. Status report: Ongoing studies of the susceptibility of stone consolidants to microbiologically induced deterioration. Biodeterioration 7, New York, 441-448.

Koestler, R.J., Parreira, E., Santoro, E.D. und Noble, P., 1993. Visual effects of selected biocides on easel painting materials. Studies in Conservation, 38, 265-273.

Kopecek, J. und Ulbrich, K., 1983. Biodegradation of biomedical polymers. Progress in Polymer Science, 9, 1-58.

Kremer - Pigmente, 1989. DIN Sicherheitsdatenblatt für Primal AC 33.

Kremer – Pigmente, 1993. DIN Sicherheitsdatenblatt für Primal AC 35

Kremer - Pigmente, 1994. DIN Sicherheitsdatenblatt für Primal AC 33.

Krumbein, W.E., 1983. Damage caused by cyanobacteria and fungi in plasters and casting covering Medieval Frescoes in North German Rural churches. ICOMOS-Group Petrography News Letter, 4, 27-29.

Krumbein, W.E., 1992. Colour changes of building stones and their direct and indirect biological causes. 7th International congress on deterioration and conservation of stone, Lisbon, Portugal, 15.-18. June, 1992. S. 443-452.

Krumbein, W.E., 1993. Zum Begriff Patina, seiner Beziehung zu Krusten und Verfärbungen und deren Auswirkungen auf den Zustand von Monumenten. In: Snethlage, R., Jahresberichte aus dem Forschungsprogramm Steinzerfall - Steinkonservierung, Band 3, 215-229.

Krumbein, W.E., 1998. Mikrobenbefall und Steinzerstörung: autothroph oder heterothroph? chemisch oder physikalisch? Strategien der Verhinderung und Behebung – Eine Bilanz. In: Snethlage, R., Denkmalpflege und Naturwissen-schaften, Natursteinkonservierung II, Fraueunhofer IRB Verlag, 173-205.

Krumbein, W.E. und Urzì, C., 1993. Biologically induced decay phenomena of antique marbles – some general considerations. In: Decrouez, D., Chamy, J. und Zezza, F., The conservation of monuments in the Mediterranean Basin, Proceedings of the 2nd international symposium, Geneve: Musee d'Art et d'Histoire Naturelle, 219-235.

Krumbein, W.E., Urzì, C. und Gehrmann, C., 1991. On the biocorrosion and biodeterioration of antique and medieval glass. Geomicrobiology Journal, 9, 139-160.

Krumbein, W.E., Diakumaku, E., Petersen, K., Warscheid, T. und Urzì, C., 1993a. Interactions of microbes with consolidants and biocides used in the conservation of rocks and mural paintings. In: Thiel, M.-J., Conservation of stone and other materials. Proceedings of the international Rilem/Unesco Congress, 29. June - 1. July 1993, E & FN Spain, 589-596.

Krumbein, W.E., Becker, T., Diakumaku, E. und Warscheid, T., 1993b. Baustoffgerechte Prüfung von Bioziden (Teil 1). Bautenschutz-Bausanierung, 16, 113-116.

Krumbein, W.E., Becker, T., Diakumaku, E. und Warscheid, T., 1993c. Baustoffgerechte Prüfung von Bioziden (Teil 2). Bautenschutz-Bausanierung, 17, 36-39.

Krumbein, W.E., Diakumaku, E., Gehrmann, C., Gorbushina, A.A., Grote, G., Heyn, C., Kuroczkin, J., Schostak, V., Sterflinger, K., Warscheid, T., Wolf, B., Wollenzien, U., Yun, Y., Petersen, K., 1996. Chemoorganotrophic micro-organisms as agents in the destruction of objects of arts - a summery. In: Proceedings of the international congress on deterioration and conservation of stone, Vol. 2, Berlin, 30.9.- 4.10.1996, 631-636.

Krumbein, W.E., Gorbushina, A.A., Palinska, K., 1997. Microbiogenic surface changes on ancient glass, model glass and glass sensors (Veränderungen an mikrobiogenetischen Oberflächen alter Gläser, Modelgläser und Glassensoren). In: Filtz, J.-F., Gemeinsames Erbe gemeinsam erhalten, 2. Statuskolloquium des Deutsch-Französischen Forschungsprogramms für die Erhaltung von Baudenkmälern, 177-189.

Krumbein, W.E., Gorbushina, A.A., Palinska, K. und Sterflinger, K., 1998. The paradoxon of glass. Stability and decay, Biological deterioration and transformation, Conservation and restoration. In: Pallot-Frossard, L., Le Materiau Vitreux: Verre et Vitraux, 107-124.

Krumbein, W.E., Dornieden, T. und Gorbushina, A.A., 1999. Biologically induced physical and chemical interactions of biofilms with objects of art. In: Gordeeva, S.O., Problems of maintenance, conservation and restoration of museum exhibits, 112-117.

Kühlwein, H. und Demmer, F., 1967. Mikrobielle Korrosion von Kunststoffen. Kunststoffe, 57 (3), 183-188.

Kunihisa, G., Chang, W. und Usami, S., 1969. Cellulases. X. Assay of carboxymethyl cellulase activity and enzyme mechanism of hydrolysis of CMC. Hako Kyokaishi, 27, 95-102.

Kuroczkin, J., Bode, K., Petersen, K. und Krumbein, W.E., 1988. Some physiological characteristics of fungi isolated from sandstones. In: VIth International congress on deterioration and conservation of stone, 12.-14.9.1988, Nicholas Corpernicus University Torun, 21-25.

Ladisch, M.R., Lin, K.W., Voloch, M. und Tasao, G.T., 1983. Process considerations in the enzymatic hydrolyis of biomass. Enzyme and Microbial Technology, 5, 82-101.

Laurenzi-Tabasso, M., 1993. Materials for stone conservation. In: Thiel, M.-J., Congrès international sur la conservation de la Pierre et autres matériaux, Paris, Unesco, 29.6.-1.7.1993, 54-58.

Laurenzi-Tabasso, M. und Santamaria, U., 1985. Consolidant and protective effects of different products on Lecce limestone. In: Felix, G., Vth International congress on deterioration and conservation of stone, Lausanne, 25.-27.9.1985, Presses Polytechniques Romandes, 697-707.

Lazár, I. und Dumitru, L., 1973. Bacteria and their role in the deterioration of frescos of the complex of monesteries from Northern Moldavia. Revue Roumaine de Biologie Serie Botanique, 18, 191-197.

Levinson, H.S. und Reese, E.T., 1950. Enzymatic hydrolysis of soluble cellulose derivatives as measured by changes in viscosity. The Journal of General Physiology, 33, 601-628.

Lewis, F., May, E. und Bravery, A.F., 1988. Metabolic activities of bacteria isolated from building stone and their relationship to stone decay. In: Houghton, D.R., Smith, R.M. und Eggins, H.O.W., Biodeterioration 7, Elsevier Applid Science, London und New York, 107-112.

Leznicka, S., Strzelczyk, A.B. und Wandrychowska, D., 1988. Removing of fungal strains from stone works. In: VIth Internalional congress on deterioration and conservation of stone, Nicholas Copernicus University Torun, 102-110.

Leznicka, S., Kuroczkin, J., Krumbein, W.E., Strzelczyk, A.B. und Petersen, K., 1991. Studies on the growth of selected fungal strains on limestones impregnated with silicone resins (Steinfestiger H and Elastosil). International Biodeterioration, 22, 281-287.

Lindegren, C.C. und Lindegren, G., 1973. Mitochondrial modification and respiratory deficiency in the yeast cell caused by cadmium poisoning. Mutation Research, 21, 315-320.

Linder, M.C., 1991. Biochemistry of copper. Plenum Press, New York.

Lisi, S., Riccio, A.M., Zagari, M. und Urzi, C. (1992). On the efficiency of biocides against biodegradative fungal strains isolated from rock using the contact time technique. In: Rodrigues, D., Henriques, F. und Jeremias, T., 7th International congress on deterioration and conservation of stone, Lisbon, 453-458.

Mandels, M. und Reese, E.T., 1963. Inhibition of cellulases and ß-glucosidases. In: Reese, E.T., Enzymic hydrolysis of cellulose and related materials. Pergamon Press, Oxford, 115-157.

Mandels, M. und Andreotti, R. E., 1978. Problems and challenges in the celluose to cellulase fermentation. Process Biochemistry, 13, 6-13.

Marten, F.L. und Zvanut, C.W., 1992a. Manufacture of polyvinyl acetate for polyvinyl alcohol. In: Finch, C.A., Polyvinyl alcohol developments, Wiley & Sons, New York, 31-56.

Marten, F.L. und Zvanut, C.W., 1992b. Hydrolysis of polyvinyl acetate to polyvinyl alcohol. In: Finch, C.A., Polyvinyl alcohol developments, Wiley & Sons, New York, 57-76.

Martens, R. und Domsch, K.H., 1981. Microbial degradation of polyurethane foams and isocyanate based polyureas in different media. Water, Air and Soil Pollution, 15, 201-210.

Masschelein-Kleiner, L., 1984. Die Lösungsmittel. In: Banik, G. und Krist, G., Lösungsmittel in der Restaurierung, Wien, 142-149.

Masschelein-Kleiner, L. und Bergiers, F., 1984. Influence of adhesives on the conservation of textiles. In: Brommelle, N.S., Pye, E.M., Smith, P. und Thomson, G., Adhesives and consolidants. Preprints of the contributions to the Paris Congress, 2-8 September 1984, 70-73.

Masuda, M., 1992. Recent advances in polyvinyl alcohol films. In: Finch, C.A., Polyvinyl alcohol developments, Wiley & Sons, New York, 403-432.

Matsumura, S., Maeda, S., Takahashi, J. und Yoshi-Kawa, S., 1988. Molecular design of biodegradable polyelectrolytes; I. Biodegradation of poly (vinyl alcohol) and poly (sodium acrylate)-co-(vinyl alcohol). Kobunshi Ron, 45 (4), 317-324.

May, E., Lewis, F.J., Pereira, S., Taylor, S., Seaward, M.R.D. und Allsopp, 1993. Microbial deterioration of building stone – a review. Biodeterioration Abstracts, 7, 109-123.

McNeill, I.C., 1992. Fundamental aspects of polymer degradation. In: Allen, N.S., Edge, M. und Horie, C.V., Polymers in conservation. Proceedings of an international conference organized by Manchester Polytechnic and Manchester Museum, Manchester, 17.-19. July 1991, 14-31.

Meyer, O., 1990. Microorganisms and enzymes for the application in biosensors. In: Schmid, R.D. und Scheller, F., Biosensors, applications in medicine, environ-mental protection and process control. GBF Monograhs, Vol. 13, 395-403.

Miller, G.D., 1992. Use of polyvinyl alcohol in paper manufacture. In: Finch, C.A., Polyvinyl alcohol developments, Wiley & Sons, New York, 469-512.

Morgenstern, J., 1982. Einfluß von Polyvinylacetat-Zusätzen in Putzmörtel auf die Schimmelbildung. Material und Organismen, 17(4), 241-251.

Morita, M., Hamada, N., Sakai, K. und Watanabe, Y., 1979. Purification and properties of secondary alcohol oxidase from a strain of *Pseudomonas*. Agricultural and Biological Chemistry, 43 (6), 1225-1235.

Müller, R.-J., Augusta, J. und Pantke, M., 1992. An interlaboratory investigation into biodegradation of plastics, Part 1: A modified Sturm-test. Material und Organismen, 27(3), 179-189.

Müller, R.-J., Augusta, J., Walter, T. und Widdecke, H., 1994. The development and modification of some special test methods and the progress in standardisation of test methods in Germany. In: Doi, Y. und Fukuda, K., Biodegradable plastics and polymers. Studies in Polymer Science, 12, Elsevier, Amsterdam, 237-249.

Nicolaus, K., 1997. Handbuch der Gemälderestaurierung, Köneman Verlags-gesellschaft, Köln, 427 Seiten.

Nieder, M., Sunarko, B. und Meyer, O., 1990. Degradation of vinyl acetate by soil, sludge, and the newly isolated aerobic bacterium V2. Applied and Environmental Microbiology, 56(10), 3023-3028.

Nishikawa, H. und Fujita, Y., 1975. Polyvinyl alcohol degradation techniques using microorganisms. Chemical Economy and Engineering Review, 7 (4), 33-41.

Nugari, M.P. und Priori, G.F., 1985. Resistance of acrylic polymers (Paraloid B-72, Primal AC 33) to microorganisms. In: Felix, G., Vth International congress on deterioration and conservation of stone, Lausanne, 25.-27.9.1985, Presses Polytechniques Romandes, 685-693.

Nugari, M.P. und Bartolini, M., 1997. The protective substances for outside bronze works of art: an evaluation of resistance to biodeterioration. In: Proceedings 4th international symposium on the conservation of monuments in the Mediterranean, Rhodos, Griechenland, 6.-11.5.1997, 257-264.

Olayemi, J.Y. und Adeyeye, A. A., 1982. Some properties of polyvinyl acetate films cast from methanol, acetone and chloroform as solvent. Polymer Testing, 3, 25-35.

Ortega, N., Busto, M.D. und Perez-Mateos, 2001. Kinetics of cellulose saccharification by *Trichoderma reesei* cellulases. International Biodeterioration & Biodegradation, 47 (1), 7-14.

Ortega-Calvo, J., Hernandez-Marine, M. und Saiz-Jimenez, C., 1992. Experimental strategies for investigating algal deterioration of stone. International Biodeterioration 7, 541-543.

Osmon, J.L., Klausmeier, R.E. und Jamison, E.L., 1970. The ability of selected yeast cultures to degrade plasticized polyvinyl systems. Developments in Industrial Microbiology, 11, 447-452.

Osmon, J.L., Klausmeier, R.E. und Jamison, E.L., 1972. Rate-limiting factors in biodeterioration of plastics. In: Walters, A.H. und Hueck van der Plas, E.H., Biodeterioration of materials, Applied Science Publishers, London, 66-75.

Palmer, R.J. und Hirsch, P., 1996. Weathered stone: biomass, community structure, and nutrients. In: Heitz, E., Flemming, H.-C. und Sand, W., Micobially influenced corrosion of materials, Springer, Berlin, 297-309.

Pankhurst, E.S. und Davies, M.J., 1968. Investigations into the effects microorganisms on PVC pressure-sensitive adhesive tape and its constituents. In: Walters, A.H. und Elphick, J.J., Biodeterioration of materials, Elsevier Publishing, Amsterdam, 302-316.

Pankhurst, E.S., Davies, M.J. und Blake, H.M., 1972. The ability of polymers or materials containing polymers to provide a source of carbon for selected microorganisms. In: Walters, A.H. und Hueck van der Plas, Biodeterioration of materials, Vol. 2, Applied Science Publishers, London, 76-90.

Pantke, M., 1970. Gravimetrisch, elektronenoptisch und chemisch erfaßbare Veränderungen an PVC-Folien nach Erdeingrabe-Versuchen. Material und Organismen, 5, 197-215.

Pantke, M., 1973. Der Sauerstoffverbrauch von Schimmelpilzen als Maß für die Abbaubarkeit von Weich-PVC und dessen Bestandteilen. Material und Organismen, 8, 249-257.

Pantke, M., 1977. Test methods for evaluation of susceptibility of plasticised PVC and its components to microbial attack. In: Walters, A.H., Biodeterioration investigation techniques, Applied Science Publishers, London, 51-76.

Pantke, M., 1994. Mikrobielle Zerstörung von Kunststoffen. Werkstoffe und Korrosion, 45, 157-163.

Pantke, M., 1996. General aspects and test methods. In: Heitz, E., Flemming, H.-C. und Sand, W., Micobially influenced corrosion of materials, Springer, Berlin, 379-391.

Pantke, M. und Seal, K., 1990. An interlaboratory investigation into the biodeterioration testing of plastics, with special reference to polyurethane. Part 2: Soil burial experiments. Material und Organismen, 25, 87-98.

Pattersson, G., Cowling, E.B. und Porath, J., 1963. Studies on cellulolytic enzymes. I. Isolation of a lowmolecular-weight cellulase from *P. versicolor*. Biochimica et Biophysica Acta, 67, 1-8.

Paulus, W., 1976. Problems encountered with formaldehyde releasing compounds used as preservatives in aqueous systems, especially lubricoolants. Possible solutions to the problems. In: Sharpley, J.M und Kaplan, A.M., Proceedings of the 3rd international biodegradation symposium, Applied Science Publishers, London, 1075-1082.

Paulus, W. 1995. Mikrobiozide. In: Brill, H., Mikrobielle Materialzerstörung und Materialschutz, Schädigungsmechanismen und Schutzmaßnahmen, 232-278.

Peňa, M.M.O., Lee, J. und Thiele, D.J., 2000. A delicate balance: Homeostatic control of copper uptake and distribution. The Journal of Nutrition, 130, 1251-1260.

Pérez, J.L., Villegas, R., Vale, J.F., Bello, M.A. und Alcalde, M., 1995. Effects of consolidant and water repellent treatments on the porosity and pore size distribution of limestones. In: Methods of evaluating products for the conservation of porous building materials in monuments, International Colloquium, ICCROM, Rome, 19-21.6. 1995, 203-211.

Petersen, K., 1996. Aspects of microbial "Subsurface Colonization" of mural paintings. Restauratorenblätter 16, Fassadenmalerei, Forschungsprojekt Eurocare 492 Muralpainting, Mayer & Comp, Wien, 103-110.

Petersen, K. und Hammer, I., 1993. Biodeterioration of romanesque wall paintings under salt stress in the Nonnberg Abbey, Salzburg, Austria. In: Toishi, K., Arai, H, Kenjo, T. und Yamano, K., Biodeterioration of cultural property, 5.-8. Oktober 1992, 263-277.

Petersen, K. und Krumbein, W.E., 1991. Mikroorganismen beschleunigen den Zerfall mittelalterlicher Wandgemälde in der Krummhörn am Beispiel der Wandmalereien in der ev.-ref. Kirche in Eilsum. In: Snethlage, R., Jahresbericht aus dem Forschungsprogramm Steinzerfall-Steinkonservierung, Band 1, 1989, Ernst & Sohn, 57-69.

Petersen, K. und Krumbein, W.E., 1994. Untersuchungen mikrobieller Schädigung von Wandmalereien. In: Snethlage, R., Jahresbericht aus dem Forschungsprogramm Steinzerfall-Steinkonservierung, Band 4, 1992, Ernst & Sohn, 49-64.

Petersen, K. und Fricke-Tinzl, H., 1996. Restauratorische Aspekte zur Anwendung von Bioziden bei Tiefenbesiedlung von Wandmalereien. Restauratorenblätter 16, Fassadenmalerei, Forschungsprojekt Eurocare 492 Muralpainting, Mayer & Comp, Wien, 111-119.

Petersen, K., Grote, G. und Krumbein, W.E., 1988 (a). Biotransfer of metals by fungi isolated from rock. In: VIth International congres on deterioration and conservation of stone, 12.-14.9.1988, Nicholas Corpernicus University, Torun, 111-119.

Petersen, K., Kuroczkin, J., Strzelczyk, A.B. und Krumbein, W.E., 1988 (b). Distribution and effects of fungi on and in sandstones. In: Houghton, D.R., Smith, R.N. und Eggins, H.O.W., Biodeterioration 7, Elsevier Applied Science, London und New York, 123-128.

Petersen, K., Schostak, V. und Krumbein, W.E., 1992. Die mikrobiologischen Untersuchungen in der Wieskirche. In: Petzelt, M., Die Wies - Geschichte und Restaurierung. Arbeitsheft 55 des Bayrischen Landesamtes für Denkmalpflege, 278-290.

Petersen, K., Heyn, C. und Krumbein, W.E., 1993. Degradation of synthetic consolidants used in mural painting restoration by microorganisms. In: Stefanaggi, M., Peintures Murales. Journées D'Études de la S.F.I.I.C., Dijon, 25-27. März 1993, 47-58.

Petersen, K., Gehrmann-Janßen, C., Heyn, C. und Krumbein, W.E., 1998. Untersuchungen zur biologischen Besiedlung der Steinskulpturen am Zentralbau. In: Segers-Glocke, C., Die Steinskulpturen am Zentralbau des Jagdschlosses Clemenswerth/Emsland, Siegl's Fachbuchverlag, München, 98-107.

Petushkova, J.P. und Lyalikova, N.N., 1986. Microbiological degradation of leadcontaining pigments in mural paintings. Studies in Conservation, 31, 65-69.

Piacenti, F., 1994. Chemistry for the conservation of the cultural heritage. The Science of the Total Environment, 143, 113-120.

Pinna, D. und Salvadori, O., 1999. Biological growth on italian monuments restored with organic or carbonatic compounds. In: Of microbes and art, the role of microbial communities in the degradation and protection of cultural heritage. International conference on microbiology and conservation (ICMC '99). 16.-19.6.1999, Flortence, Italien, 149-154.

Pirt, S.J., 1980. Microbial degradation of synthetic polymers. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 30, 176-179.

Pochon, J. und Jaton, C., 1968. Biological factors in the alteration of stone. In: Wolters, A.H. und Elphick, C.C., Biodeterioration of materials, Elsevier, Amsterdam, 258-268.

Poincelot, R.P. und Day, P.R., 1972. Simple dye release assay for determining cellulolytic activity of fungi. Applied Microbiology, 23 (5), 875-879.

Pommer, E.-H., 1995. Synthetische organische Materialien. In: Brill, H., Mikrobielle Materialzerstörung und Materialschutz. Gustav Fischer Verlag, Jena, 111-150.

Potts, J.E., 1984. Plastics, environmentally degradable. In: Encylopedia of chemical technology, 3rd ed.,Supplement Volume, John Wiley & Sons, New York, 626-668.

Potts, J.E., Clendinning, R.A. und Ackart, W.B., 1973a. The effect of chemical structure on the biodegradability of plastics. In: Proceedigs of the symposium: Degradability of polymers and plastics, Institute of Electrical Engineers, London, 12/1-12/10.

Potts, J.E., Clendinning, R.A., Ackart, W.B. und Niegisch, W.D., 1973b. The biodegradability of synthetic polymers. In: Guillet, S., Polymers and ecological problems, Plenum Press, New York, 61-79.

Quesnel, L.B., 1968. The anti-microbial and rot-proofing properties of cotton textiles comprising the cadmium salts of modified cellulose. In: Walters, A.H. und Elphick, J.J., Biodeterioration of materials. Proceedings of the 1st international biodeterioration symposium, Southampton, 9.-14. September 1968. Elsevier Publishing, Amsterdam, 333-355.

Raschle, P., 1984. Über Schädigungsbefall in Wandmalereien. Historische Technologie und Konservierung von Wandmalereien, Bern, 51-58.

Raschle, P., 1994. Mikrobiologie als Disziplin bei der Kulturgütererhaltung. Berichte der St. Gallischen Naturwissenschaftlichen Gesellschaft, 87, 271-278.

Rautela, G.S. und Cowling, E.B., 1966. Simple cultural test for relative cellulolytic activity of fungi. Applied Microbiology, 14(6), 892-898.

Reese, E.T., 1957. Biological degradation of cellulose derivates. Industrial and Engineering Chemistry, 49, 89-93.

Reese, E.T. und Levinson, H.S., 1952. A comparative study of the breakdown of cellulose by microorganisms. Physiologia Planatarum, 5, 345-366.

Reese, E.T., Siu, R.G.H. und Levinson, H.S., 1950. The biological degradation of soluble cellulose derivatives and its relationship to the mechanism of cellulose hydrolysis. Journal of Bacteriology, 59, 485-496.

Reeslev, M., Jorgensen, B.B. und Jorgensen, O.B., 1993. Influence of Zn^{2+} on yeast-mycelium dimorphism and exopolysaccharide production by the fungus *Aureobasidium pullulans* grown in a defined medium in continuos culture. Journal of General Microbiology, 139, 3065-3070.

Reiß, J., 1986. Schimmelpilze: Lebensweise, Nutzen, Schaden, Bekämpfung. Springer, Berlin.

Ribbons, D.W., Keyser, P., Kunz, D.A. und Taylor, B.F., 1984. Microbial degradation of phthalates. In: Gibson, D.T., Microbial degradation of organic compounds, Marcel Dekker, New York, 371-376.

Riha, V.F., Sondossi, M. und Rossmoore, H.W., 1990. The potentiation of industrial biocide activity with Cu^{2+}. II. Synergistic effects with 5-chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-one. International Biodeterioration, 26, 303-313.

Rinderknecht, H., Wilding, P. und Haverback, B.J., 1962. A new method for the determination of α - amylase. Experientia, 23(10), 805.

Rohm und Haas, 1992. Technisches Merkblatt für Paraloid B-72.

Ross, I.S., 1994. Uptake of zinc by fungi. In: Winkelmann, G. und Winge, D.R., Metal ions in fungi. Marcel Dekker, New York, Basel, Hong Kong, 237-257.

Rossi-Manaresi, R. und Tucci, A., 1985. SEM examination of a biocalcarenite treated with acrylic polymers, silane or silicone resins. In: Felix, G., Vth International congress on deterioration and conservation of stone, Lausanne, 25.-27.9.1985, Presses Polytechniques Romandes, 871-880.

Rossi-Manaresi, R., Rattazzi, A. und Toniolo, L., 1995. Long term effectiveness of treatments of sandstone. In: Methods of evaluating products for the conservation of porous building materials in monuments, International Colloquium, ICCROM, Rome, 19-21.6. 1995, 225-244.

Rudolph, C., 1993. Untersuchungen zur biogenen Korrosion und Krustenbildung an alten Kirchengläsern. Diplomarbeit an der Universität Oldenburg, 90 Seiten.

Ryu, D.D.Y. und Mandels, M., 1980. Cellulases: biosynthesis and applications. Enzyme Microbiology and Technology, 2, 91-102.

Saddler, J.N., Hogan, C.M., Louis-Seize, G. und Yu, E.K.C., 1984. Factors affecting cellulose production and the efficiency of cellulose hydrolyis. In: Hasnain, S., Lamptey, J. und Moo-Young, K., Proceedings of the 1st bioenergy specialist meeting on biotechnology, Waterloo University Press, 135-145.

Saddler, J.N., Hogan, C.M. und Louis-Seize, P., 1985. A comparison between the cellulase systems of *T. harzianum* and *T. reesei*. Microbiological Sciences, 3 (3), 84-87.

Saddler, J.N, Hogan, C.M. und Mes-Hartree, M., 1986. Substrate effects limiting the efficiency of enzymatic hydrolysis of cellulose. In: Ander, P. und Eriksson, K.E., Proceedings of the 3rd international symposium biotechnology in the pulp and paper industry, STFI, Stockholm, 96-98.

Saiz-Jimenez, C., 1997. Biodeterioration and Biodegradation: the role of microorganisms in the removal of pollutants deposited on historic buildings. International Biodeterioration & Biodegradation, 40, 2-4, 225-232

Sakai, K., Morita, M., Hamada, N. und Watanabe, Y., 1981. Purification and properties of oxidized poly (vinyl alcohol)- degrading enzyme. Agricultural and Biological Chemistry, 45 (1), 63-71.

Sakai, K., Hamada, N. und Watanabe, Y., 1986. Degradation mechanism of Poly (vinyl alcohol) by successive reactions of secondary alcohol oxidase and ß-diketone hydrolase from *Pseudomonas* sp.. Agricultural and Biological Chemistry, 50 (4), 989-996.

Sakai, K., Hamada, N. und Watanabe, Y., 1988. Microbial degradation of synthetic polymers. Kagaku to Kogyo (Osaka), 62 (2), 39-47.

Sakazawa, C., Shimao, M., Tantiguchi, Y. und Kato, N., 1981. Symbiotic utilization of polyvinyl alcohol by mixed cultures. Applied and Environmental Microbiology, 41 (1), 261-267.

Salvadori, O. und Lazarini, L., 1991. Lichens deterioration on stones of aquileian monuments. Botanika Chronika, 10, 961-968.

Sandhu, D.K und Kalra, M.K., 1982. Production of cellulase, xylanase and pectinase by *Trichoderma longibrachiatum* on different substrates. Transactions of British Mycological Society, 79 (3), 409-413.

Sandhu, D.K. und Kalra, M.K., 1985. Effect of cultural conditions on the production of cellulases in *Trichoderma longibrachiatum*. Transactions of the British Mycological Society, 84, 251-258.

Santamaria, U. und Laurenzi-Tabasso, M., 1995. A data bank of FTIR spectra for comparing products used for stone consolidation and protection. In: Methods of evaluating products for the conservation of porous building materials in monu-ments, International Colloquium, ICCROM, Rome, 19-21.6. 1995, 245-258.

Santoro, E.D. und Koestler, R.J., 1991. A methodology for biodeterioration testing of polymers and resins. International Biodeterioration, 28, 81-90.

Schilling, M.R., 1989. The glass transition of materials used in conservation. Studies in Conservation, 34, 110-116.

Schlüter, K., 1990. Ökologische Beurteilung von Schlichtemitteln. Melliand Textil-berichte, 71 (3), 195-198.

Schmid, G. und Wandrey, C., 1990. Evidence for the lack of exo-cellobiohydrolase activity in the cellulase system of *Trichoderma reesei* QM 9414. Journal of Biotechnology, 14, 393-410.

Schmitt, H.G., 1990. The action of antimicrobial substances. Parfümerie and Cosmetics, 1, 3-9.

Schnabel, W., 1981. Polymer degradation. Principles and practical application. Hanser International.

Schönborn, W., 1972. Probleme der mikrobiologischen Abbaubarkeit von Kunststoffen. In: Ziolkowsky, B., Jahrbuch für den Praktiker, Verlag für Chemische Industrie, Augsburg, 25-31.

Schwartz, A., 1963. Mikrobielle Korrosion von Kunststoffen und ihren Bestandteilen. Abhandlung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Klasse für Chemie, Geologie und Biologie, Nr. 5, Akademie-Verlag, Berlin.

Seal, K.J., 1988. The biodeterioration and biodegradation of naturally occurring and synthetic plastic polymers. Biodeterioration Abstracts, 2 (4), 295-317.

Seal, K.J. und Morton, L.H.G., 1986. Chemical materials. In: Schönborn, W., Biotechnology, Vol. 8, VHC Verlagsgesellschaft, Weinheim, 583-590.

Seal, K.J. und Pantke, M., 1986. An interlaboratory investigation into the biodeterioration testing of plastics, with special reference to polyurethanes. Part 1: Petri dish test. Material und Organismen, 21, 151-164.

Seal, K.J. und Pantke, M., 1988. Microbiological testing of plastics: ongoing activities of IBRG Plastics Project Group to improve standard test procedures. International Biodeterioration, 24, 313-320.

Seal, K.J. und Pantke, M., 1990. An interlaboratory investigation into the biodeterioration testing of plastics, with special reference to polyurethane. Part 3: Tests with bacteria. Material und Organismen, 25 (4), 241-253.

Seaward, M.R.D., 1989. Lichens and historic work of art. British Lichen Society Bulletin, 64, 1-7.

Seeliger, H.P.R. und Heymer, T., 1981. Diagnostik pathogener Pilze des Menschen und seiner Umwelt. Thieme Verlag, Stuttgart.

Seferis, J.C., 1989. Refractive indices of polymers. In: Brandrup, J. und Immergut, E.H., Polymer handbook, Third edition, John Wiley & Sons, New York, VI/451-VI/461.

Selby, K., 1968. Mechanism of biodegradation of cellulose. In: Walters, A.H. und Elphick, J.J., Biodeterioration of materials. Proceedings of the 1st international biodeterioration symposium, Southampton, 9.-14. Sept. 1968, Elsevier Publishing, Amsterdam, 62-78.

Sharpell, F., 1980. Industrial uses of biocides in processes and products. Developments in Industrial Microbiology, 21, 133-140.

Shimao, M. und Kato, N., 1985. Activity of symbiotic microbes: decomposition of poly (vinyl alcohol) and mechanism of symbiosis. Kajka, 40 (11), 723-728.

Shimao, M., Taniguchi, Y., Shikata, S., Kato, N. und Sakazawa, C., 1982. Production of polyvinyl alcohol oxidase by a symbiotic mixed cultures. Applied and Environmental Microbiology, 44, 28-32.

Shimao, M., Saimoto, H., Kato, N. und Sakazawa, C., 1983a. Properties and roles of bacterial symbionts of polyvinyl alcohol-utilizing mixed cultures. Applied and Environmental Microbiolgy, 46 (3), 605-610.

Shimao, M., Tsuda, T., Takahashi, M., Kato, N. und Sakazawa, C., 1983b. Purification of membrane-bound polyvinyl alcohol oxidase in *Pseudomonas* sp. strain VM15C. FEMS Microbiology Letters, 20, 429-433.

Shimao, M., Fukuta, I., Kato, N. und Sakazawa, C., 1984a. Mixed continuous cultures of polyvinyl alcohol-utilizing symbionts *Pseudomonas putida* VM15C and *Pseudomonas* sp. strain VM15C. Applied and Environmental Microbiology, 48 (4), 751-754.

Shimao, M., Yamamoto, H., Ninomiya, K., Kato, N., Adachi, O., Ameyama, M. und Sakazawa, C., 1984b. Pyrroloquinoline quinone as an essential growth factor for a poly (vinyl alcohol)-degrading symbiont, *Pseudomonas* sp. strain VM15C. Agricultural and Biological Chemistry, 48 (11), 2873-2876.

Shimao, M., Fujita, I., Kato, N. und Sakazawa, C., 1985a. Enhancement of pyrroloquinoline quinone production and polyvinyl alcohol degradation in mixed continuous cultures of *Pseudomonas putida* VM15A and *Pseudomonas* sp. strain VM15C with mixed carbon sources. Applied and Environmental Microbiology, 49 (6), 1389-1391.

Shimao, M., Nishimura, Y., Kato, N. und Sakazawa, C., 1985b. Localization of polyvinyl alcohol oxidase produced by a bacterial symbiont, *Pseudomonas* sp. strain VM15C. Applied and Environmental Microbiology, 49 (1), 8-10.

Shimao, M., Ninomiya, K., Kuno, O., Kato, N. und Sakazawa, C., 1986. Existence of a novel enzyme, pyrroloquinoline quinone-dependent polyvinyl alcohol dehydrogenase, in a bacterial symbiont, *Pseudomonas* sp. strain VM15C. Applied and Environmental Microbiology, 51 (2), 268-275.

Shimao, M., Onishi, S., Kato, N. und Sakazawa, C., 1989. Pyrroloquinoline quinone-dependent cytochrome reduction in polyvinyl alcohol-degrading *Pseudomonas* sp. strain VM15C. Applied and Environmental Microbiology, 55 (2), 275-278.

Sidhu, M.S., Kalra, M.K. und Sandhu, D.K., 1986. Purification and characterization of cellulolytic enzymes from *Trichoderma harzianum*. Folia Microbiology, 31, 293-302.

Sies, H., 1991. Oxidative stress: oxidants and antioxidants. New York, Academic Press.

Silver, S., 1982. Bacterial interactions with mineral cations and anions: good ions and bad. In: Westbroek, P. und De Jong, E.W., Biomineralisation and biological metal accumulation, 439-457.

Silver, S., Misra, T.K. und Laddaga, R.A., 1989. Bacterial resistance to toxic heavy metals. In: Beveridge, T.J. und Doyle, R.J., Metal ions and bacteria, John Wiley & Sons, New York, 121-139.

Simunkova, E., Smejkalova, Z. und Zelinger, J., 1983. Consolidation of wood by the method of monomer polymerization in the objekt. Studies in Conservation, 28, 133-144.

Singh, P.G., 1968. Extracellular hydrolytic enzymes of *Fusarium lateritium*. Indian Journal of Microbiology, 8, 95-99.

Singh, A., Agrawal, A.K., Abidi, A.B. und Darmwal, N.S., 1990. Properties of cellobiase from *Aspergillus niger*. Applied Microbiology and Biotechnology, 34, 356-358.

Smith, R.E., 1977. Rapid tube test for detecting fungal cellulase production. Applied and Environmental Microbiology, 33(4), 980-981.

Sondossi, M., Rossmore, H.W. und Wireman, J.W., 1985. Observations of resistance and cross-resistance to formaldehyde and formaldehyde condensate biocide in *Pseudomonas aeruginosa*. International Biodeterioration, 21, 105-106.

Soukharjevski, S., Gorbushina, A.A., Krumbein, W.E. und Panina, L., 1994. Recognition and identification of marbles and marble infecting black fungi using EPR-techniques. In: Fassina, V., Ott, H. und Zezza, F., Proceedings of the 3rd international conference on the conservation of monuments in the Mediterranean Basin. Soperintendanza ai Beni Artistici e Storice, Venice, 957-962.

Springle, W.R., 1988. Liquifaction of cellulosic paint thickeners. Part 1. Degradative effects of redox and enzymic contamination. Journal of Oil and Colour Chemists Association, 71, 34-38.

Stahl, W.H. und Pessen, H., 1953. The microbiological degradation of plasticizers, I. Growth on esters and alcohols. Applied Microbiology, 1, 30-35.

Staley, J.T., Palmer, F. und Adams, J.B., 1982. Microcolonial fungi: Common inhabitants on desert rocks? Science, 215, 1093-1095.

Steemann Nielson, E. und Kamp-Neilsen, 1970. Influence of deleterious concentrations of copper on the growth of *Chlorella pyrenoidosa*, Physiologia Plantarum, 23, 828-235.

Sterflinger, K., 1995. Geomicrobiological investigations on the alteration of marble monuments by dematiaceous fungi. Dissertation an der Universität Oldenburg, 137 Seiten.

Sterflinger, K., 1999. Microbially mediated orange patination of rock surfaces. Ancient Biomolecules, 3, 51-65.

Sterflinger, K. und Gorbushina, A.A., 1997. Morphological and molecular characterization of a rock inhabiting and rock decaying dematiaceous fungus isolated from antique monuments of Delos (Cyclades, Greece) and Chersonesus (Crimea, Ukraine). Systematic and Applied Microbiology, 20, 329-335.

Sterflinger, K. und Krumbein, W.E., 1997. Dematiaceous fungi as a major agent for biopitting on Mediterranean marbles and limestones. Geomicrobiology Journal, 14, 219-230.

Sternberg, D., Vijayakumar, P. und Reese, E.T., 1977. ß-Glucosidase: microbial production and effect on enzymatic hydrolysis of cellulose. Canadian Journal of Microbiology, 23, 139-147.

Stolow, N., 1959. Solvent action. In: Feller, R.L., Stolow, N. und Jones, E.H., On picture varnishes and their solvents, Oberlin (Ohio), 54-60.

Sträßner, P.J., 1992. Untersuchungen zum mikrobiellen Abbau von Polyvinylalkohol. Diplomarbeit an der Universität Hohenheim.

Sträßner, P.J., 1995. Optimierung des mikrobiollen Abbaus von Polyvinylalkohol. Dissertation an der Technischen Universität Hamburg-Harburg, 159 Seiten.

Suzuki, T., 1976. Purification and some properties of polyvinyl alcohol-degrading enzyme produced by *Pseudomonas* O-3. Agricultural and Biological Chemistry, 40 (3), 497-504.

Suzuki, T., 1978. Oxidation of secondary alcohols by polyvinyl alkohol-degrading enzyme produced by *Pseudomonas* O-3. Agricultural and Biological Chemistry, 42 (6), 1187-1194.

Suzuki, T., 1979. Degradation of poly (vinyl alcohol) by microorganisms. Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium, 35, 431-437.

Suzuki, T. und Tsuchii, A., 1983. Degradation of diketones by polyvinyl alcohol-degrading enzyme produced by *Pseudomonas* sp.. Process Biochemistry, 18 (6), 13-16.

Suzuki, T., Ichihara, Y., Dazai, M. und Misono, T., 1973a. Treatment conditions of waste water containing polyvinyl alcohol using activated sludge. Journal of Fermentation Technology, 51 (9), 692-698.

Suzuki, T., Ichihara, Y., Yamada, M. und Tonomura, K., 1973b. Some characteristics of *Pseudomonas* O-3 which utilizes polyvinyl alcohol. Agricultural and Biological Chemistry, 37(4), 747-756.

Suzuki, T., Dazai, M. und Fukunaga, K., 1977. Microbial degradation of poly (vinyl alcohol) and its application to the treatment of PVA-containing waste water. Nippon Nogei Kagaku Kaishi, 51 (7), 53-58.

Tansey, M.R., 1971. Agar-diffusion assay of cellulolytic ability of thermophilic fungi. Archives of Microbiology, 77, 1-11.

Tennent, N.H., 1981. Fungal growth on medieval glass. Journal of the British Society, Master Glass Painters, 17, 64-68.

Tiano, P., Camaiti, M. und Accolla, P., 1995. Methods for the evaluation of products against algal biocoenosis of monumental fountains. In: Methods of evaluating products for the conservation of

porous building materials in monuments, International Colloquium, ICCROM, Rome, 19-21.6. 1995, 75-86.

Tiano, P., Biagiotti, L. und Bracci, S., 2000. Biodegradability of products used in monuments' conservation. In: Ciferri, O., Tiano, P. und Mastromei, G., Of microbes and art, The role of microbial communities in the degradation and protection of cultural heritage. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 169-181.

Tilstra, L. und Johnsonbaugh, D., 1993. A test method to determine rapidly if polymers are biodegradable. Journal of Environmental Polymer Degradation, 1(4), 247-255.

Timár-Balázsy, A., 1991. Synthetische Doublierstoffe in der Textilkonservierung. Restauratorenblätter (Sonderband: Textile Objekte), 12, 95-113.

Tinzl, C., Oldenbourg, C., Petersen, K., Fricke-Tinzl, H., Hilge, K. und Katkov, M., 1996. UV-C-Strahlung zur Entfernung und Kontrolle von Algenbelägen an wandgebundenen Kunstwerken und Steinskulpturen: Eine Alternative zur Biozid-Anwendung? Restauratorenblätter 16, Fassadenmalerei, Forschungsprojekt Eurocare 492 Muralpainting, Mayer & Comp, Wien, 127-138.

Tirpak, G. 1972. Microbial degradation of plasticized PVC. SPE Journal, 26, 26-31.

Tokiwa, Y., Ando, T., Suzuki, T. und Takeda, T., 1990. Biodegradation of synthetic polymers containing ester bonds. Polymeric Materials Science and Engineering, 62, 988-992.

Trejo, A.G., 1988. Fungal degradation of polyvinyl acetate. Ecotoxicology and Environmental Safety, 16, 25-35.

Trevors, J.T., 1987. Copper resistance in bacteria. Microbiological Science, 4(1), 29-31.

Tsuchii, A., Suzuki, T. und Takeda, R., 1985. Microbial degradation of natural rubber vulcanizates. Applied and Environmental Microbiology, 50 (4), 965- 970.

Tubbs, R.K., 1992. Polyvinyl alcohol acrylate and methacrylate copolymers and their applications in textil sizing and films. In: Finch, C.A., Polyvinyl alcohol developments, Wiley & Sons, New York, 361-402.

Tucci, A., Koestler, R.J., Charola, A.E. und Rossi-Manaresi, R., 1985. The influence of acid rain and UV radiation on the ageing of acrylic and silicone resins. In: Felix, G., Vth International congress on deterioration and conservation of stone, Lausanne, 25.-27.9.1985, Presses Polytechniques Romandes, 891-898.

Unger, W. und Unger, A., 1995. Die biologische Korrosion von Konsolidierungsmitteln für Kunst- und Kulturgut aus Holz. Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung, 9(2), 377-384.

Urzì, C. und Realini, M., 1998. Colour changes of Noto's calcareous sandstone as related to its colonization by microorganisms. International Biodeterioration & Biodegradation, 42, 1, 45-54.

Urzì, C., Krumbein, W.E. und Pernice, A., 1992. Microbiological investigations on the biodegradation and decomposition of marbles. In: Delgado Rodrigues, J., Proceedings of the 7th international congress on detrerioration and conservation of stone, Lissabon, 429-435.

Urzì, C., Criseo, G., Krumbein, W.E., Wollenzien, U. und Gorbushina, A.A., 1993. Are colour changes of rocks caused by climate, pollution, biological growth, or by interactions of the three? In: Thiel, M.-J., Conservation of stone and other materials. Proceedings of the international Rilem/Unesco Congress, 28. June- 1. July 1993, E & FN Spain, S. 279-286.

Urzì, C., Wollenzien, U., Criseo, G. und Krumbein, W.E., 1995. Biodiversity of the rock inhabiting microbiota with special reference to black fungi and black yeasts. In: Allsopp, D., Cowell, R.R. und Hawksworth, D.L., Microbial diversity and ecosystem function, 289-301.

Vaituzis, Z., Nelson, J.D., Wan, L.W. und Colwell., 1975. Effects of mercuric chloride on growth and morphology of selected strains of mercury resistant bacteria. Applied Microbiology, 29,275-283.

Valle, A., Driussi, G. und Biscontin, G., 1985. Changes in vapourater transmission of stone materials impregnated with silicon and acrylic resins. In: Felix, G., Vth International congress on deterioration and conservation of stone, Lausanne, 25.-27.9.1985, Presses Polytechniques Romandes, 899-908.

Van der Molen, J., Garty, J., Aardema, B.W. und Krumbein, W.E., 1980. Growth control of algae and cyanobacteria on historical mouments by a mobile UV unit (MUVU). Studies in Conservation, 25, 71-77.

Van der Toorn, J., 1969. The biodeterioration of vinyl polymers and plasticizers. I. Isolation of microorganisms and experiments with polyvinyl alcohol. Zentralblatt für Bakteriologie, 123, 101-110.

Venugopal, B. und Luckey, T.P., 1975. Toxicology of non-radioactive heavy metals and their salts. In: Luckey, T.P., Venugopal, B. und Hutcheson, D., Heavy metal toxicity, safety and hormology, Thieme Verlag Stuttgart, 157-168.

Verdu, J., Bellenger, V. und Kleitz, M.O., 1984. Adhesives for the consolidation of textiles. In: Brommelle, N.S., Pye, E.M., Smith, P. und Thomson, G., Adhesives and consolidants. Preprints of the contributions to the Paris Congress, 2-8 September 1984, 64-69.

Vodopivec, J. und Černič-Letnar, M., 1990. Applying synthetic polymers to conserve cultural property on paper. Restaurator, 11, 34-47.

Wainwright, M. und Graystone, S.J., 1989. Accumulation and oxidation of metal sulphides by fungi. In: Metal microbe interactions, Society for general microbiology 26, IRL Press, Oxford, 119-131.

Wälchli, O. und Zinkernagel, R., 1966. Comparison of test methods for determing the resistance of plastics to microbiological attack. Material und Organismen, 1, 161-171.

Wallhäußer, K.H., 1995. Praxis der Sterilisation, Desinfektion–Konservierung. Thieme Verlag, Stuttgart, New York.

Walseth, C.S., 1952. Occurrence of cellulases in enzyme preparations from microorganisms. Tappi, 35 (5), 228-233.

Walsh, J.H. und Stewart, C.S., 1969. A simple method for the assay of the cellulolytic activity of fungi. International Biodeterioration Bulletin, 5(1), 15-20.

Walters, A.H., 1977. Biodeterioration investigation techniques. Applied Science Publishers, London.

Wang, Y., Pang, X., Fang, C., Deng, H. und Ijan, H., 1991. Degradation of poly (vinyl alcohol) by symbiotic bacteria SB1; 1. Isolation and characterization of symbiotic bacteria SB1. Huanjing Kexue Xuebao, 11 (2), 236-241.

Warscheid, T., 1990. Untersuchungen zur Biodeterioration von Sandsteinen unter besonderer Berücksichtigung der chemoorganotrophen Bakterien. Dissertation an der Universität Oldenburg, 147 Seiten.

Warscheid, T. und Krumbein, W.E., 1994. Biodeteriorationsprozesse an anorganischen Werkstoffen und mögliche Gegenmaßnahmen. Werkstoffe und Korrosion, 45, 105-113.

Warscheid, T. und Krumbein, W.E., 1996. General aspects and selected cases. In: Heitz, E., Flemming, H.-C. und Sand, W., Micobially influenced corrosion of materials, Springer, Berlin, 273-295.

Warscheid, T., Petersen, K. und Krumbein, W.E., 1990. A rapid method to demonstrate and evaluate microbial activity on decaying sandstone. Studies in Conservation, 35, 137-147.

Watanabe, Y., Hamada, N., Morita, N. und Tsujisaka, Y., 1976. Purification and properties of a polyvinyl alcohol-degrading enzyme produced by a strain of *Pseudomonas*. Archives of Biochemistry and Biophysics, 174, 575-581.

Wessel, C.J., 1964. Biodeterioration of plastics. SPE Transactions, 4 (3), 193-207.

Wheeler, M.H. und Bell, A.A., 1988. Melanins and their importance in pathogenic fungi. Current Topics in Medical Mycology, 2, 338-387.

Wheeler, G.S., Shearer, G.L., Fleming, S., Kelts, L.W., Vega, A. und Koestler, R.J., 1991. Toward a better understanding of B-72 acrylic resin/methyltrimethoxysilane stone consolidants. Materials Research Society Symposia Proceedings, 185, 209-226.

Wilimzig, M. und Bock, E., 1995. Biological material testing. In: Methods of evaluating products for the conservation of porous building materials in monuments, International colloquium, ICCROM, Rome, 19-21 June 1995, 87-92.

Wilimzig, M. und Bock, E., 1996. Attack of mortar by bacteria and fungi. In: Heitz, E., Flemming, H.-C. und Sand, W., Micobially influenced corrosion of materials, Springer, Berlin, 311-323.

Williams, G.R., 1984. The effect of both powdered and liquid rubber additives on the growth of soil microorganisms. International Biodeterioration, 20, 173-180.

Williams, M.E. und Rudolph, E.D., 1974. The role of lichens and associated fungi in the chemical weathering of rock. Mycologia, 66, 648-660.

Wirick, M.G., 1968a. A study of the enzymatic degradation of CMC and other cellulose ethers. Journal of Polymer Science, 6 (A-1), 1965-1974.

Wirick, M.G., 1968b. Study of the substitution pattern of hydroxyethylcellulose and its relationship to enzymic degradation. Journal of Polymer Science, 6 (A-1), 1705-1718.

Wolf, B., 1997. Gramnegative chemoorganotrophe Bakterien auf Gesteinsoberflächen – saisonales Auftreten, Differenzierung und physiologische Charakterisierung. Dissertation an der Universität Oldenburg, 128 Seiten.

Wollenzien, U., de Hoog, G.S., Krumbein, W.E. und Urzì, C., 1995. On the isolation of microcolonial fungi occurring on and in marble and other calcareous rocks. The Science of the Total Environment, 167, 287-294.

Wollenzien, U., de Hoog, G.S., Krumbein, W.E. und Uijthof, J.M.J., 1997. *Sarcinomyces petricola*, a new microcolonial fungus from marble in the Mediterranean basin. Antonie van Leeuwenhoek, 71, 281-288.

Wood, T.W., 1981. Enzyme interactions involved in fungal degradation of cellulosic materials. Chemistry and biochemistry of wood-based processes and products: The Ekman-Days 1981, Preprints, Stockhom, Schweden, SPCI-Report 38, 31-38.

Wood, T.W., 1985. Aspects of the biochemistry of cellulose degradation. In: Kennedy, J.F., Phillips, G.O., Wedlock, D.J. und Williams, P.A.. Cellulose and its derivates: chemistry, biochemistry and applications. Halsted Press, New York, 173-188.

Wood, T.M., McCrae, S.I. und MacFarlane, C.C., 1980. The isolation, purification and properties of the cellobiohydrolase component of *Penicillium funiculosum* cellulase. The Biochemical Journal, 189, 51-65.

Young, M.E., Wakefield, R., Urquhart, D.C.M., Nicholson, K. und Tonge, K., 1995. Assessment in a field setting of the efficacy of various biocides on sandstone. In: Methods of evaluating products for the conservation of porous building materials in monuments, International colloquium, ICCROM, Rome, 19-21.6. 1995, 93-99.

Yoshida, S., Takeo, K., de Hoog, G.S., Nishimura, K. und Miyaji, M., 1996. A new type of growth exhibited by *Trimmatostroma abietis*. Antonie van Leeuwenhoek, 69, 211-215.

Zaikov, G.E., 1989. Biodegradation of polymers: kinetics and mechanism. In: Jellinek, H.H.G. und Kachi, H., Degradation and stabilization of polymers. International Journal of Pharmacy, 59, 173-196.

Zanardini, E., Abbruscato, P., Ghedini, N., Realini, M. und Sorlini, C., 2000. Influence of atmospheric pollutants on the biodeterioration of stone. International Biodeterioration & Biodegradation, 45, 1-2, 35-42.

Zwick, M.M., 1965. Poly(vinyl alcohol)-Iodine complexes. Journal of Applied Polymer Science, 9, 2393-2424.

Zyska, B.J., (1981). Rubber. In: Rose, A.H., Economy Microbiology, Vol. 6, Academy Press, London, 323-329.

6.1. Publikationen, Vorträge und Poster

Heyn, C., Petersen, K. und Krumbein, W.E., 1994. Microbial attack of synthetic polymers used in the protection of art materials. BioEngineering, 3, Sonderausgabe für gemeinsame Frühjahrstagung der Vereinigung für Allgemeine und Angewadte Mikrobiologie (VAAM), 7.-9. März 1994, Hannover, S. 91.

Heyn, C., Petersen, K. und Krumbein, W.E., 1995. Wechselwirkungen zwischen von Wandmalerei isolierten Mikroorganismen und in der Konservierung/Restaurierung verwendeten synthetischen Polymeren. 25. Tagung der Arbeitsgemeinschaft der Restauratoren (AdR), 9.-13.10.1995, Bremen, Vortrag Nr. 31.

Heyn, C., Petersen, K. und Krumbein, W.E., 1995. Investigations on the microbial degradation of synthetic polymers used in the conservation and restoration of art objects. In: Bousher, A., Chandra, M. und Edyvean, R., Biodeterioration and Biodegradation 9, Proceedings of the 9th International Biodeterioration and Biodegradation Symposium, Leeds, UK, 5-10.9.1993, S. 73-79.

Heyn, C., Petersen, K. und Krumbein, W.E., 1996. Untersuchungen zum mikrobiellen Abbau in der Denkmalpfege eingesetzter synthetischer Polymere. Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung, 10(1), S. 87-105.

Heyn, C., Petersen, K. und Krumbein, W.E., 1996. Synthetische Polymere für die Festigung von Wandmalereien ? Mikrobieller Befall in der Krypta von St. Maria im Kapitol. Restauro, 4/96, S. 254-259.

Heyn, C., Petersen, K. und Krumbein, W.E., 1996. Biodegradation of synthetic polymers used in the protection of art objects. IUMS Congresses 1996, 8th International Congress of bacteriology and applied microbiology division, 18-23.8.1996, Jerusalem, Israel, S. 107.

Heyn, C., Petersen, K. und Krumbein, W.E., im Druck. Mikrobieller Angriff auf synthetische Polymere und deren möglicher Schutz durch Kupfer. Schimmel-Gefahr für Mensch und Kulturgut durch Mikroorganismen, Internationale Fachtagung im Rahmen der Mutec. 21.-23. Juni 2001, München.

Krumbein, W.E., Diakumaku, E., Gehrmann, C., Gorbushina, A.A., Grote, G., Heyn, C., Kuroczkin, J., Schostak, V., Sterflinger, K., Warscheid, T., Wolf, B., Wollenzien, U., Yun, Y., Petersen, K., 1996. Chemoorganotrophic micro-organisms as agents in the destruction of objects of arts - a summery. In: Proceedings of the international congress on deterioration and conservation of stone, Vol. 2, Berlin, 30.9.- 4.10.1996, 631-636.

Petersen, K., Heyn, C. und Krumbein, W.E., 1993. Degradation of synthetic consolidants used in mural painting restoration by microorganisms. In: Stefanaggi, M., Peintures Murales. Journées D ‘Études de la S.F.I.I.C., Dijon, 25-27. März 1993, S. 47-58.

Petersen, K., Gehrmann-Janßen, C., Heyn, C. und Krumbein, W.E., 1998. Untersuchungen zur biologischen Besiedlung der Steinskulpturen am Zentralbau. Segers-Glocke, C., Die Steinskulpturen am Zentralbau des Jagdschlosses Clemenswerth/Emsland. Siegl's Fachbuchverlag, München, S. 98-107.

7. Anhang

7.1. Teilnahme an Tagungen

International Biodeterioration Research Group (IBRG)

- 11. – 13. April 1994 in Braunschweig (Deutschland)
  an der GBF (Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH
- 27. – 29. März 1996 in Berlin (Deutschalnd)
  an der Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM)

International Biodeterioration and Biodegradation Symposium

- 9th International Biodeterioration and Biodegradation Symposium
  5. – 10. September 1993 in Leeds (England)
- 10th International Biodeterioration and Biodegradation Symposium
  15. – 18. September 1996 in Hamburg (Deutschland)

Vereinigung für Allgemeine und Angewandte Mikrobiologie (VAAM)
7. – 9. März 1994 in Hannover (Deutschland)

4. Internationale Konferenz "Zerstörungsfreie Untersuchungen an Kunst- und Kulturgütern"
5. – 7. Oktober 1994 in Berlin (Deutschland)

Denkmal ' 94
26. – 29. Oktober 1994 in Leipzig (Deutschland)

Methods of evaluating products for the conservation of porous building materials in monuments
19. – 21. Juni 1995 in Rome (Italien)
International colloquium organized by ICCROM

Tagung der Arbeitsgemeinschaft der Restauratoren (AdR)
9. – 13. Oktober 1995 in Bremen (Deutschland)

Schimmel – Gefahr für Mensch und Kulturgut durch Mikroorganismen
Internationale Fachtagung im Rahmen der Mutec
21.-23. Juni 2001, München (Deutschland)

Kurs im Rahmen der Summer-School

5. - 9. Juli 1993 in London (England)
Materials for conservation. Organic consolidants, adhesives and coatings.
Leiter: C.V. Horie

7.2. Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
Absch.	Abschnitt
aqua bidest.	aqua bidestilliert
ASTM	American Society for Testing Materials
BR	Bunt & Rovira's Medium
C-Quelle	Kohlenstoffquelle
Cu(I)chlorid	CuCl
Cu(II)chlorid	$CuCl_2$ x 2 H_2O
Cu(II)sulfat	$CuSO_4$ x 5 H_2O
CzD	Czapek Dox
DC	depth of clearing
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V.
DRBC	Dichlorane-rose-bengal-chloramphenicol
HPLC	high performance liquid chromatography
IBRG	International Biodeterioration Research Group
IR	Infrarotspektroskopie
ISO	International Organization for Standardization
mg	Milligramm
µg	Mikrogramm
µl	Mikroliter
g	Gramm
Gew.	Gewicht
Kupfer(I)chlorid	CuCl
Kupfer(II)chlorid	$CuCl_2$ x 2 H_2O
Kupfer(II)sulfat	$CuSO_4$ x 5 H_2O
l	Liter
M	Molar
max.	maximal
min.	Minute
ml	Milliliter
mm	Milimeter
MS	Mineralsalze
O_2	Sauerstoff
ppm	parts per million
REM	Rasterelektronenmikroskop
S.	Seite
sp.	species
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultaviolett
v/v	Volume per volume
w/v	weight per volume
z.B.	zum Beispiel
z.T.	zum Teil
Ø	durchschnittlich

Mikroorganismen

A. niger	*Aspergillus niger*
A. pullulans	*Aureobasidium pullulans*
A. versicolor	*Aspergillus versicolor*
B. licheniformis	*Bacillus licheniformis*
B. subtilis	*Bacillus subtilis*
C. herbarum	*Cladosporium herbarum*
C. sphaerospermum	*Cladosporium sphaerospermum*
D. hansenii	*Debaryomyces hansenii*
E. album	*Engyodontium album*
E. jeanselmei	*Exophiala jeanselmei*
E. moniliae	*Exophiala moniliae*
H. dematioides	*Hormonema dematioides*
P. aurantiogriseum	*Penicillium aurantiogriseum*
P. chrysogenum	*Penicillium chrysogenum*
R. fascians	*Rhodococcus fascians*
R. mucilaginosa	*Rhodotorula mucilaginosa*
S. petricola	*Sarcinomyces petricola*
T. abietis	*Trimmatostroma abietis*
T. longibrachiatum	T*richoderma longibrachiatum*

Synthetische Polymere

AC 33	Primal AC 33
AC 35	Primal AC 35
B-72	Paraloid B-72
DM 5	Mowilith DM 5
KL	Klucel E
MOW	Mowiol 4-98
M 20	Mowilith 20
PVA	Polyvinylalkohol
PVAC	Polyvinylacetat

7.3. Abbildungsverzeichnis

Seite

Abb. 1: Verlauf der Respiration von *A. niger* in 2 %igen Polymermedien mit und ohne zusätzliche Mineralsalze nach ISO 846 (1997). Dargestellt als µl Sauerstoffverbrauch, über 499 Stunden bei 25 ^{O}C
39
Abb. 2: Einfluß von 2 und 5 %iger Klucel E - Konzentration und zusätzlichen Mineralsalzen (MS) auf das Wachstum von *E. album* nach dreiwöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C. 46
Abb. 3: Einfluß von 2 und 5 %iger Mowilith DM 5 - Konzentration und zusätzlichen Mineralsalzen (MS) auf das Wachstum von *A. niger* (a) und *R. mucilaginosa* (b) nach dreiwöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C. 47
Abb. 4: Einfluß von 2 und 5 %iger Mowilith 20 – Konzentration und zusätzlichen Mineralsalzen (MS) auf das Wachstum von *E. album* (a), *P. aurantiogriseum* (b) und *T. longibrachiatum* (c) nach dreiwöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C. 49
Abb. 5: Einfluß von 2 und 5 %iger Mowiol 4-98 - Konzentration und zusätzlichen Mineralsalzen (MS) auf das Wachstum von *A. niger* (a), *C. sphaerospermum* (b) und *B. licheniformis* (c) nach dreiwöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C. 50
Abb. 6: Einfluß von 2 und 5 %iger Paraloid B-72 - Konzentration und zusätzlichen Mineralsalzen auf das Wachstum von *C. sphaerospermum* nach dreiwöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C. 52
Abb. 7: Einfluß von 2 und 5 %iger Primal AC 33 - Konzentration und zusätzlichen Mineralsalzen auf das Wachstum von *C. sphaerospermum* nach dreiwöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C. 54
Abb. 8: Einfluß von 2 und 5 %iger Primal AC 35 - Konzentration und zusätzlichen Mineralsalzen auf das Wachstum von *A. niger* nach dreiwöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C. 55
Abb. 9: Einfluß von 2 und 5 %iger Klucel E - Konzentration und zusätzlichen Mineralsalzen auf das Wachstum von B 3 nach sechswöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C. 57
Abb. 10: Einfluß von 2 und 5 %iger Mowilith DM 5 - Konzentration und zusätzlichen Mineralsalzen auf das Wachstum der Mikroorganismen nach sechswöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C. (a) *T. abietis* und (b) B 3. 58
Abb. 11: Einfluß von 2 und 5 %iger Mowiol 4-98 - Konzentration und zusätzlichen Mineralsalzen auf das Wachstum der Mikroorganismen nach sechswöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C. (a) *E. jeanselmei*, (b) *T. abietis* und (c) B 3. 61
Abb. 12: Einfluß von 2 und 5 %iger Primal AC 33 - Konzentration und zusätzlichen Mineralsalzen auf das Wachstum von *T. abietis* nach sechswöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C. 64
Abb. 13: Einfluß von 2 und 5 %iger Primal AC 35 - Konzentration und zusätzlichen Mineralsalzen auf das Wachstum von *T. abietis* nach sechswöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C. 65
Abb. 14: Wachstum von *S. petricola* auf 2 %igen Glucose - Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) nach sechswöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C (5:1). 66
Abb. 15: Wachstum von *S. petricola* auf 2 %igen Mowilith DM 5 - Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) nach sechswöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C (5:1). 66
Abb. 16: Intensives Wachstum von *S. petricola* auf 2 %igen Mowilith 20 - Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) nach sechswöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C (5:1). 66
Abb. 17: Wachstum von *S. petricola* auf 2 %igen Primal AC 33 - Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) nach sechswöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C (10:1). 67
Abb. 18: Wachstum von *S. petricola* auf 2 %igen Mowiol 4-98 - Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) nach sechswöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C (10:1). 67
Abb. 19: Wachstum von *S. petricola* auf 2 %igen Mowiol 4-98 - Festmedien nach sechswöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C (5:1). 68

Abb. 20: Wachstum von *S. petricola* auf 5 %igen Mowiol 4-98 - Festmedien nach sechswöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C (5:1). 68
Abb. 21: Wachstum von *T. abietis* auf 5 %igen Klucel E - Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) nach sechswöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C (5:1). 69
Abb. 22: Wachstum von *T. abietis* auf 5 %igen Mowilith DM 5 - Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) nach sechswöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C (5:1). 69
Abb. 23: Wachstum von *T. abietis* auf 5 %igen Mowiol 4-98 - Festmedien mit zusätzlichen Mineral-salzen nach ISO 846 (1997) nach sechswöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C (5:1). 69
Abb. 24: Wachstum von *T. abietis* auf 5 %igen Primal AC 33 - Festmedien mit zusätzlichen Mineral-salzen nach ISO 846 (1997) nach sechswöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C (5:1). 69
Abb. 25: Wachstum von *T. abietis* auf 2 %igen Primal AC 33 - Festmedien nach sechswöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C (10:1). 70
Abb. 26: Wachstum von *T. abietis* auf 2 %igen Primal AC 35 - Festmedien nach sechswöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C (10:1). 70
Abb. 27: Wachstum der Mikroorganismen auf 2 %igem Klucel E (oben) und 2 %igem Cellulose (unten) – Festmedium mit zusätzlichen Mineralsalzen (nach ISO 846, 1997) nach dreiwöchiger Inkubationszeit bei 18 ^{O}C. (a) *A. niger*, (b) *P. aurantiogriseum*, (c) *T. longibrachiatum*. 76
Abb. 28: Cellulolytische Aktivität der Pilze auf Cellulose-Azure-Medium, erkennbar an der Intensität der Farbänderungen des Mediums im Vergleich zur unbeimpften Kontrolle (a). (b) *A. niger*, (c) *A. versicolor*, (d) *C. herbarum*, (e) *C. sphaerospermum*, (f) *E. album*, (g) *P. aurantiogriseum*, (h*) P. chrysogenum*, (i*) T. longibrachiatum,* (j) *D. hansenii*, (k) *R. mucilaginosa*, (l) *B. licheniformis*, (m) *B. subtilis*, (n) *R. fascians*. Die Inkubationszeit betrug 6 Wochen bei 18 ^{O}C. 78
Abb. 29: Wachstum der verschiedenen Mikroorganismen auf Mowiol 4-88 - Festmedien (oben) und Mowiol 4-98 - Festmedien (unten) mit Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) nach dreiwöchiger Inkubation bei 18 ^{O}C. (a) *A. niger*, (b) *C. sphaerospermum*, (c) *P. aurantiogriseum*, (d) *E. album*, (e) *R. mucilaginosa*, (f) *B. licheniformis*. 79
Abb. 30: Verlauf der Respiration von *A. niger* in 2 %igen Mowiol 4-88 und Mowiol 4-98 - Flüssigmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997). Dargestellt als µl Sauerstoffverbrauch, über 499 Stunden bei 25 ^{O}C. 80
Abb. 31: Verlauf der Respiration von *C. sphaerospermum* in 2 %igen Mowiol 4-88 und Mowiol 4-98 - Flüssigmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997). Dargestellt als µl Sauerstoffverbrauch, über 499 Stunden bei 25 ^{O}C. 80
Abb. 32: Verlauf der Respiration von *D. hansenii* in 2 %igen Mowiol 4-88 und Mowiol 4-98 – Flüssig-medien mit zusätzlichen Mineralsalzen ISO 846 (1997). Dargestellt als µl Sauerstoff-verbrauch, über 499 Stunden bei 25 ^{O}C. 81
Abb. 33: Verlauf der Respiration von *B. licheniformis* in 2 %igen Mowiol 4-88 und Mowiol 4-98 – Flüssig-medien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997). Dargestellt als µl Sauerstoff-verbrauch, über 499 Stunden bei 25 ^{O}C. 81
Abb. 34: Einfluß verschiedener Konzentrationen [%] an Kupfer(II)sulfat (a), Kupfer(I)chlorid (b) oder Kupfer(II)chlorid (c) in 2 %igen Klucel E – Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) auf das Wachstum von *C. sphaerospermum*. Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 ^{O}C. 92
Abb. 35: Einfluß verschiedener Konzentrationen [%] an Kupfer(II)sulfat (a) oder Kupfer(II)chlorid (b) in 2 %igen Mowilith DM 5 – Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) auf das Wachstum von *C. herbarum*. Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 ^{O}C. 94

Abb.36: Einfluß verschiedener Konzentrationen [%] an Kupfer(II)sulfat (a), Kupfer(I)chlorid (b) oder Kupfer(II)chlorid (c) in 2 %igen Mowiol 4-98 – Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) auf das Wachstum von *C. sphaerospermum*. Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 ^{O}C. 100

Abb. 37: Einfluß verschiedener Konzentrationen [%] an Kupfer(II)sulfat (a) oder Kupfer(II)chlorid (b) in 2 %igen Primal AC 33 – Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) auf das Wachstum von *C. herbarum*. Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 ^{O}C. 103

Abb. 38: Mikrobielles Wachstum auf und in den zum Teil zerstörten oder durchgehend besiedelten Klucel E - Polymerfilmen. Die Inkubationszeit betrug 8 Wochen bei 18 ^{O}C. Vergrößerung angegeben in µm. (a) *P. aurantiogriseum* auf Klucel E,(b) *T. longibrachiatum* auf Klucel E, (c)*H. dematioides* auf Klucel E,(d) C 4 auf Klucel E,(e) D 3 auf Klucel E,(f) D 4 auf Klucel E. 109

Abb. 39: Mikrobielles Wachstum auf und in den zum Teil zerstörten oder durchgehend besiedelten Mowilith DM 5 - Polymerfilmen. Die Inkubationszeit betrug 8 Wochen bei 18 ^{O}C. Vergrößerung angegeben in µm. (a) *T. longibrachiatum* auf Mowilith DM 5, (b) *R. mucilaginosa* auf Mowilith DM 5, (c) *E. jeanselmei* auf Mowilith DM 5, (d) *S. petricola* auf Mowilith DM 5, (e) *T. abietis* auf Mowilith DM 5, (f) C 4 auf Mowilith DM 5. 110

Abb. 40: Mikrobielles Wachstum auf und in den zum Teil zerstörten oder durchgehend besiedelten Mowilith 20 - Polymerfilmen. Die Inkubationszeit betrug 8 Wochen bei 18 ^{O}C. Vergrößerung angegeben in µm. (a) *A. versicolor* auf Mowilith 20, (b) *C. sphaerospermum* auf Mowilith 20, (c) *E. jeanselmei* auf Mowilith 20, (d) *E. moniliae* auf Mowilith 20, (e) *S. petricola* auf Mowilith 20, (f) *T. abietis* auf Mowilith 20. 111

Abb. 41: Mikrobielles Wachstum auf und in den zum Teil zerstörten oder durchgehend besiedelten Mowiol 4-98 - Polymerfilmen. Die Inkubationszeit betrug 8 Wochen bei 18 ^{O}C. Vergrößerung angegeben in µm. (a) *A. versicolor* auf Mowiol 4-98, (b) *R. mucilaginosa* auf Mowiol 4-98, (c) *H. dematioides* auf Mowiol 4-98, (d) A 5 auf Mowiol 4-98, (e) D 2 a auf Mowiol 4-98, (f) D 17 auf Mowiol 4-98. 112

Abb. 42: Mikrobielles Wachstum auf und in den zum Teil zerstörten oder durchgehend besiedelten Paraloid B-72 - Polymerfilmen. Die Inkubationszeit betrug 8 Wochen bei 18 ^{O}C. Vergrößerung angegeben in µm. (a) *A. versicolor* auf Paraloid B-72, (b) *T. longibrachiatum* auf Paraloid B-72, (c)*Coniosporium* sp. auf Paraloid B-72, (d) *E. jeanselmei* auf Paraloid B-72, (e) *T. abietis* auf Paraloid B-72, (f) B 3 auf Paraloid B-72. 113

Abb. 43: Mikrobielles Wachstum auf und in den zum Teil zerstörten oder durchgehend besiedelten Primal AC 33 - Polymerfilmen. Die Inkubationszeit betrug 8 Wochen bei 18 ^{O}C. Vergrößerung angegeben in µm. (a) *E. album* auf Primal AC 33, (b) *B. licheniformis* auf Primal AC 33, (c) *E. jeanselmei* auf Primal AC 33, (d) *T. abietis* auf Primal AC 33, (e) A 5 auf Primal AC 33, (f) D 2 a auf Primal AC 33. 114

Abb. 44: Hemmung des mikrobiellen Wachstums auf Polymerfilmen durch Kupfersalze [0,1 %]. Die Inkubationszeit betrug 8 Wochen bei 18 ^{O}C. (a) *A. versicolor* auf kupfer(II)sulfathaltigem Klucel E, (b) *A. versicolor* auf kupfer(II)chloridhaltigem Klucel E, (c) *A. niger* auf kupfer(II)sulfathaltigem Mowiol 4-98 , (d) *A. niger* auf kupfer(II)chloridhaltigem Mowiol 4-98, (e) *C. sphaerospermum* auf kupfer(II)sulfathaltigem Mowilith 20, (f)*C. sphaerospermum* auf kupfer(II)chloridhaltigem Mowiol 4-98, (g) *P. chrysogenum* auf kupfer(II)sulfathaltigem, (h) *P. chrysogenum* auf kupfer(II)-chloridhaltigem Mowilith 20, (i) *C. sphaerospermum* auf kupfer(II)sulfathaltigem Primal AC 33, (j) *C. sphaerospermum* auf kupfer(II)chloridhaltigem Primal AC 33. 117

7.4. Tabellenverzeichnis

Seite

Tab. 1: Die verwendeten synthetischen Polymere. 6

Tab. 2: Einsatz synthetischer Polymere. 7

Tab. 3: Bakterien, Pilze und Hefen mit Probenorten. 11

Tab. 4: Schwarze Pilze mit Probenorten. 12

Tab. 5: Verwendete Lösungs- und Verdünnungsmittel der synthetischen Polymere. 17

Tab. 6: Ansteigende Wertereihen nach durchschnittlichem O_2-Verbrauch der Mikroorganismen in 2 %igen Polymermedien. 34

Tab. 7a: Respiration der Mikroorganismen in 2 %igem Klucel E - Flüssigmedium mit und ohne zusätzliche Mineralsalze nach ISO 846 (1997). Angegeben sind der Sauerstoffverbrauch nach 83, 124, 249, 374 und 499 Stunden in µl und in Prozent (%), bezogen auf den Sauerstoffverbrauch nach 499 Stunden (= 100 %). 35

Tab. 7b: Respiration der Mikroorganismen in 2 %igem Mowilith DM 5 - Flüssigmedium mit und ohne zusätzliche Mineralsalze nach ISO 846 (1997). Angegeben sind der Sauerstoffverbrauch nach 83, 124, 249, 374 und 499 Stunden in µl und in Prozent (%), bezogen auf den Sauerstoffverbrauch nach 499 Stunden (= 100 %). 36

Tab. 7c: Respiration der Mikroorganismen in 2 %igem Mowiol 4-98 - Flüssigmedium mit und ohne zusätzliche Mineralsalze nach ISO 846 (1997). Angegeben sind der Sauerstoffverbrauch nach 83, 124, 249, 374 und 499 Stunden in µl und in Prozent (%), bezogen auf den Sauerstoffverbrauch nach 499 Stunden (= 100 %). 37

Tab. 7d: Respiration der Mikroorganismen in 2 %igem Primal AC 33 - Flüssigmedium mit und ohne zusätzliche Mineralsalze nach ISO 846 (1997). Angegeben sind der Sauerstoffverbrauch nach 83, 124, 249, 374 und 499 Stunden in µl und in Prozent (%), bezogen auf den Sauerstoffverbrauch nach 499 Stunden (= 100 %). 38

Tab. 8: Respiration von *C. sphaerospermum* in Polymer-Flüssigmedien mit und ohne zusätzliche Mineralsalze nach ISO 846 (1997). Angegeben sind der Sauerstoffverbrauch nach 83, 124, 249, 374 und 499 Stunden in µl und in Prozent (%), bezogen auf den Sauerstoffverbrauch nach 499 Stunden (= 100 %). 43

Tab. 9a: Wachstumsradien [cm] und Organismendichte (*) der Mikroorganismen auf 2 und 5 %igen Klucel E – Festmedien mit und ohne zusätzliche Mineralsalze nach ISO 846 (1997). Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 ^{O}C. 45

Tab. 9b: Wachstumsradien [cm] und Organismendichte (*) der Mikroorganismen auf 2 und 5 %igen Mowilith DM 5 – Festmedien mit und ohne zusätzliche Mineralsalze nach ISO 846 (1997). Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 ^{O}C. 47

Tab. 9c: Wachstumsradien [cm] und Organismendichte (*) der Mikroorganismen auf 2 und 5 %igen Mowilith 20 – Festmedien mit und ohne zusätzliche Mineralsalze nach ISO 846 (1997). Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 ^{O}C. 48

Tab. 9d: Wachstumsradien [cm] und Organismendichte (*) der Mikroorganismen auf 2 und 5 %igen Mowiol 4-98 – Festmedien mit und ohne zusätzliche Mineralsalze nach ISO 846 (1997). Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 ^{O}C. 51

Tab. 9e: Wachstumsradien [cm] und Organismendichte (*) der Mikroorganismen auf 2 und 5 %igen Paraloid B-72 – Festmedien mit und ohne zusätzliche Mineralsalze nach ISO 846 (1997). Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 ^{O}C. 52

Tab. 9f: Wachstumsradien [cm] und Organismendichte (*) der Mikroorganismen auf 2 und 5 %igen Primal AC 33 – Festmedien mit und ohne zusätzliche Mineralsalze nach ISO 846 (1997).

Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 °C. 53
Tab. 9g: Wachstumsradien [cm] und Organismendichte (*) der Mikroorganismen auf 2 und 5 %igen Primal AC 35 – Festmedien mit und ohne zusätzliche Mineralsalze nach ISO 846 (1997). Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 °C. 54
Tab. 10a: Wachstumsradien [cm] und Organismendichte (*) der schwarzen Pilze auf 2 und 5 %igen Klucel E – Festmedien mit und ohne zusätzliche Mineralsalze nach ISO 846 (1997). Die Inkubationszeit betrug sechs Wochen bei 18 °C. 56
Tab. 10b: Wachstumsradien [cm] und Organismendichte (*) der schwarzen Pilze auf 2 und 5 %igen Mowilith DM 5 – Festmedien mit und ohne zusätzliche Mineralsalze nach ISO 846 (1997). Die Inkubationszeit betrug sechs Wochen bei 18 °C. 58
Tab. 10c: Wachstumsradien [cm] und Organismendichte (*) der schwarzen Pilze auf 2 und 5 %igen Mowilith 20 – Festmedien mit und ohne zusätzliche Mineralsalze nach ISO 846 (1997). Die Inkubationszeit betrug sechs Wochen bei 18 °C. 59
Tab. 10d: Wachstumsradien [cm] und Organismendichte (*) der schwarzen Pilze auf 2 und 5 %igen Mowiol 4-98 – Festmedien mit und ohne zusätzliche Mineralsalze nach ISO 846 (1997). Die Inkubationszeit betrug sechs Wochen bei 18 °C. 60
Tab. 10e: Wachstumsradien [cm] und Organismendichte (*) der schwarzen Pilze auf 2 und 5 %igen Paraloid B-72 – Festmedien mit und ohne zusätzliche Mineralsalze nach ISO 846 (1997). Die Inkubationszeit betrug sechs Wochen bei 18 °C. 62
Tab. 10f: Wachstumsradien [cm] und Organismendichte (*) der schwarzen Pilze auf 2 und 5 %igen Primal AC 33 – Festmedien mit und ohne zusätzliche Mineralsalze nach ISO 846 (1997). Die Inkubationszeit betrug sechs Wochen bei 18 °C. 63
Tab. 10g: Wachstumsradien [cm] und Organismendichte (*) der schwarzen Pilze auf 2 und 5 %igen Primal AC 35 – Festmedien mit und ohne zusätzliche Mineralsalze nach ISO 846 (1997). Die Inkubationszeit betrug sechs Wochen bei 18 °C. 64
Tab. 11: Chemische Zusammensetzung der synthetischen Polymere sowie entsprechende Herstellerangaben. 72
Tab. 12: In den Dispersionen Mowilith DM 5, Primal AC 33 und Primal AC 35 nachgewiesene chemische Verbindungen. Die Konzentrationsangaben erfolgen in [ppm] und prozentualem Anteil an der Gesamtkonzentration [%]. 73
Tab. 13: Nachweis von chemischen Zusätzen und biostatisch wirksamen Bestandteilen in synthetischen Polymeren sowie entsprechende Herstellerangaben. 74
Tab. 14: Cellulolytische Aktivität der Mikroorganismen bei Wachstum auf 0,25 %igen Klucel E - Festmedien über insgesamt 35 Versuchstage bei 18 °C, angegeben als optische Änderung des Mediums in mm (Depth of clearing). 77
Tab. 15: Prozentualer Abbau [%] von dem in Mowiol 4-98 enthaltenen Anteil an Polyvinylalkohol durch Mikroorganismen über 56 Tage. Das Medium enthielt 0,1 %ig Mowiol 4-98 und teilweise zusätzliche Mineralsalze nach ISO 846 (1997). Die Inkubation erfolgte bei 28 °C auf einem Schüttler. 82
Tab. 16: Esterasenachweis der Mikroorganismen bei Wachstum auf synthetischen Polymermedien nach 7 tägiger Inkubation bei 18 °C. 84
Tab. 17a: Einfluß von verschiedenen Zinksulfatkonzentrationen in 2 %igen Klucel E – Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) auf das Wachstum von Mikroorganismen, angegeben in Wachstumsradien [cm] und prozentualer Wachstumshemmung [%]. Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 °C. 86

Tab. 17b: Einfluß von verschiedenen Zinksulfatkonzentrationen in 2 %igen Mowilith DM 5 – Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) auf das Wachstum von Mikroorganismen, angegeben in Wachstumsradien [cm] und prozentualer Wachstumshemmung [%]. Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 ^{O}C. 87

Tab. 17c: Einfluß von verschiedenen Zinksulfatkonzentrationen in 2 %igen Mowilith 20 – Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) auf das Wachstum von Mikroorganismen, angegeben in Wachstumsradien [cm] und prozentualer Wachstumshemmung [%]. Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 ^{O}C. 88

Tab. 17d: Einfluß von verschiedenen Zinksulfatkonzentrationen in 2 %igen Mowiol 4-98 – Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) auf das Wachstum von Mikroorganismen, angegeben in Wachstumsradien [cm] und prozentualer Wachstumshemmung [%]. Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 ^{O}C. 89

Tab. 17e: Einfluß von verschiedenen Zinksulfatkonzentrationen in 2 %igen Paraloid B-72 – Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) auf das Wachstum von Mikroorganismen, angegeben in Wachstumsradien [cm] und prozentualer Wachstumshemmung [%]. Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 ^{O}C. 90

Tab. 17f: Einfluß von verschiedenen Zinksulfatkonzentrationen in 2 %igen Primal AC 33 – Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) auf das Wachstum von Mikroorganismen, angegeben in Wachstumsradien [cm] und prozentualer Wachstumshemmung [%]. Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 ^{O}C. 91

Tab. 18a: Einfluß von 0,01 bis 0,2 % Kupfer(II)sulfat, Kupfer(I)chlorid oder Kupfer(II)chlorid in 2 %igen Klucel E – Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) auf das Wachstum der Mikroorganismen, angegeben in Wachstumsradien [cm] und prozentualer Wachstumshemmung [%]. Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 ^{O}C. 93

Tab. 18b: Einfluß von 0,01 bis 0,2 % Kupfer(II)sulfat, Kupfer(I)chlorid oder Kupfer(II)chlorid in 2 %igen Mowilith DM 5 – Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) auf das Wachstum der Mikroorganismen, angegeben in Wachstumsradien [cm] und prozentualer Wachstumshemmung [%]. Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 ^{O}C. 95

Tab. 18c: Einfluß von 0,01 bis 0,2 % Kupfer(II)sulfat, Kupfer(I)chlorid oder Kupfer(II)chlorid in 2 %igen Mowilith 20 – Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) auf das Wachstum der Mikroorganismen, angegeben in Wachstumsradien [cm] und prozentualer Wachstumshemmung [%]. Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 ^{O}C. 97

Tab. 18d: Einfluß von 0,01 bis 0,2 % Kupfer(II)sulfat, Kupfer(I)chlorid oder Kupfer(II)chlorid in 2 %igen Mowiol 4-98 – Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) auf das Wachstum der Mikroorganismen, angegeben in Wachstumsradien [cm] und prozentualer Wachstumshemmung [%]. Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 ^{O}C. 99

Tab. 18e: Einfluß von 0,01 bis 0,2 % Kupfer(II)sulfat, Kupfer(I)chlorid oder Kupfer(II)chlorid in 2 %igen Paraloid B-72 – Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) auf das Wachstum der Mikroorganismen, angegeben in Wachstumsradien [cm] und prozentualer Wachstumshemmung [%]. Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 ^{O}C. 101

Tab. 18f: Einfluß von 0,01 bis 0,2 % Kupfer(II)sulfat, Kupfer(I)chlorid oder Kupfer(II)chlorid in 2 %igen Primal AC 33 – Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) auf das Wachstum der Mikroorganismen, angegeben in Wachstumsradien [cm] und prozentualer Wachstumshemmung [%]. Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 ^{O}C. 102

Tab. 19a: Einfluß verschiedener pH-Werte in 2 %igen Klucel E - Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) und 0,2 % Kupfer(II)sulfat oder Kupfer(II)chlorid auf

das Wachstum der Mikroorganismen. Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 °C. 104
Tab. 19b: Einfluß verschiedener pH-Werte in 2 %igen Mowilith DM 5 - Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) und 0,2 % Kupfer(II)sulfat oder Kupfer(II)chlorid auf das Wachstum der Mikroorganismen. Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 °C. 105
Tab. 19c: Einfluß verschiedener pH-Werte in 2 %igen Mowiol 4-98 - Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) und 0,2 % Kupfer(II)sulfat oder Kupfer(II)chlorid auf das Wachstum der Mikroorganismen. Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 °C. 106
Tab. 19d: Einfluß verschiedener pH-Werte in 2 %igen Primal AC 33 - Festmedien mit zusätzlichen Mineralsalzen nach ISO 846 (1997) und 0,2 % Kupfer(II)sulfat oder Kupfer(II)chlorid auf das Wachstum der Mikroorganismen. Die Inkubationszeit betrug drei Wochen bei 18 °C. 107
Tab. 20: In den Standardtests zum Abbau synthetischer Polymere und in vorliegender Arbeit eingesetzte Mikroorganismen. 121
Tab. 21: Cellulose angreifende Mikroorganismen. 144
Tab. 22: Polyvinylalkohol abbauende Mikroorganismen. 149

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Wolfgang E. Krumbein danke ich dafür, daß er mir ein Thema überlassen hat, dessen Bearbeitung mir besonders am Herzen lag und mir große Freude bereitet hat.

Frau Prof. Dr. Sigrid Jannsen danke ich für ihre Bereitschaft, diese Arbeit als Korreferentin zu betreuen.

Mein ganz besonderer Dank gilt Frau Prof. Dr. Karin Petersen. Durch ihre Lehrveranstaltungen zu Zeiten meines Biologiestudiums bin ich auf die besondere Einflußnahme der Mikroorganismen auf die Zerstörung denkmalgeschützer Objekte aufmerksam geworden. Durch ihre fachliche Unterstützung, Diskussionsbereitschaft und Freundschaft hat sie wesentlich zur Anfertigung dieser Arbeit beigetragen.

Der Firma Vinamul (England) möchte ich für ihr Vertrauen und die Möglichkeit zur gemeinsamen Bearbeitung der chemischen Analysen der Produkte danken. Mein besonderer Dank gilt Dr. Mike Cresswell (Vinamul), für seine fachliche Unterstützung und den Kontakten zu Wissenschaftlern aus der Kunststoffindustrie und der International Biodeterioration Research Group. Den Mitgliedern der International Biodeterioration Research Group möchte ich für die freundliche Aufnahme danken.

Frau Dr. Anna Gorbushina danke ich für ihre fachliche Kompetenz und Diskussionsbereitschaft über die schwarzen Pilze und Dipl. Biologin Ute Wollenzien für ihre Hilfe beim Arbeiten mit diesen Organismen.

Dr. Michael Müller danke ich für das Korrekturlesen meiner Arbeit und Tobias Trapp für seine Hilfe bei der digitalen Bildbearbeitung.

Der Arbeitsgruppe Geomikrobiologie danke ich für die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre (ihr seid wirklich "klasse"). Sophie Martyna danke ich für ihre Hilfe bei der Durchführung rasterelektronischer Untersuchungen und den technischen Assistenten des Fotolabors für die umfangreichen Fotoarbeiten.

Meiner Freundin Dipl. Biologin Christiane Becker gilt mein besonderer Dank für ihre moralische Unterstützung, das Korrekturlesen meiner Arbeit und ihre große Diskussionsbereitschaft.

Die Arbeiten zur vorliegenden Dissertation wurden dankenswerterweise von dem Bundesministerium für Forschung und Technik (Wandmalereiforschungsprojekt, Bau 5022), der Deutschen Bundesstiftung für Umwelt (Erforschung der Ursachen des beschleunigten Zerfalls und zur sachgerechten Konservierung von Kulturdenkmälern auf Berliner Jüdischen Friedhöfen) und der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg (Frauenfördernde Maßnahme im Rahmen des Hochschulsonderprogramms III) gefördert.

Abschließend möchte ich allen meinen Freundinnen und Freunden aus tiefstem Herzen für ihre großartige Hilfe während der letzten Jahre danken. Obwohl ich durch den Verlust mir nahestehender Personen schmerzliche Zeiten durchleben mußte, hatte ich niemals das Gefühl wirklich allein zu sein. Eure Freundschaft hat mir sehr viel Kraft gegeben, mein Leben zu meistern und hat somit, wenn auch indirekt, zur Fertigstellung dieser Arbeit beigetragen.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Christiane Heyn
Geburtsdatum	04.07.1964
Geburtsort	Bremerhaven
Staatsangehörigkeit	deutsch
August 1997	Heirat mit Tobias Trapp
Dezember 1997	Geburt von Tochter Annabelle

Schulbildung

1970 – 1976	Besuch der Grundschule und der Mittelstufe
1976 – 1984	Besuch des Gymnasiums mit Abschluß des Abiturs

Hochschulausbildung

1984	Aufnahme des Lehramtstudiums Biologie und Chemie an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
1986 – 1993	Wechsel zum Studiengang Diplom Biologie an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg mit Abschluß. Titel der Diplomarbeit: Wechselwirkungen zwischen von Wandmalereien isolierten Mikroorganismen und in der Konservierung / Restaurierung verwendeten Polymeren
1988 – 1992	Studium der Wirtschaftswissenschaften an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

Wissenschaftliche Tätigkeiten

07.1993 – 12.1995	Wissenschaftliche Mitarbeit im BMFT – Forschungsprojekt: Wandmalereien
01.1996- 06.1996	Wissenschaftliche Mitarbeiterin im Forschungsprojekt der Deutschen Bundesstiftung für Umwelt: Erforschung der Ursachen des beschleunigten Zerfalls und zur sachgerechten Konservierung von Kulturdenkmälern auf Berliner Jüdischen Friedhöfen
01.2000 – 12.2000	Stipendium der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg (Frauenfördernde Maßnahmen im Rahmen des Hochschulsonderprogramms III)

Erklärung:

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Oldenburg, den 15. Mai 2002

Christiane Heyn