

Chimia 49 (1995) 182–189
© Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft
ISSN 0009–4293

Chemische und biologische Untersuchungen im Zusammenhang mit der romanischen Bilderdecke von Zillis

Axel Ritter* und Paul Raschle

Abstract. The famous romanesque painted ceiling of the church of Zillis consists of a wooden framework. Various defects at the painting made microbiological and chemical examinations indispensable to enable a professional restoration. Chemical analysis of binding media was carried out and attacking microorganisms were determined. Now it is possible to restore the paintings with knowledge about ancient binding materials and possibilities to stop biodeterioration by use of suitable microbicides.

1. Einleitung

Die romanische Bilderdecke in Zillis ist ein einmaliges europäisches Kulturgut. Sie wurde nach neuesten dendrochronologischen Untersuchungen ins Jahr 1110 datiert. Unbekannte rätische Künstler bemalten diese Holztafel-Bilderdecke mit biblischen Motiven. Sie besteht aus 153 annähernd quadratischen Bildtafeln und ist das einzige Werk, das nahezu vollständig, ohne Übermalung am Ort seiner Entstehung geblieben ist. Eine Gesamtrestaurierung erfolgte 1938–40 und eine zweite 1971.

Bei der Bestimmung des heutigen Zustands der Bildtafeln wurden Schäden, Pilzwachstum und lose Malschichten festgestellt. Dies war der Auslöser für mikrobiologische und chemische Untersuchungen, die zum Ziel hatten, den Zustand möglichst exakt zu erfassen. Für die notwendige Restaurierung mussten verschiedene Fragestellungen geklärt werden.

Die Kombination von chemischen und biologischen Methoden ermöglicht eine interdisziplinäre Untersuchung. Um bei der Materialauswahl die Beständigkeit gegen biogene Zerstörung berücksichtigen zu können, arbeiten Chemie und Bio-

logie eng zusammen. Aufgrund der Ergebnisse aus der chemischen Analytik kann die mögliche Gefährdung bei ungünstigen klimatischen Bedingungen vorhergesagt werden. Auf diese Weise kann sowohl der Materialaufwand wie auch der Einsatz von Mikrobiziden optimiert bzw. minimiert werden.

2. Chemisch-analytische Methoden

2.1. Bedeutung von chemischen Untersuchungen

In Untersuchungen wurde versucht, den materiellen Bestand eines Kunstwerks zu erfassen und Original, Retusche und vorhandene Schäden zu dokumentieren [1]. Dabei kommt der chemisch-analytischen Arbeit die Rolle einer lokalen aber absoluten Standortbestimmung zu. Mit ihrer Hilfe gelingt es, den Aufbau eines Werks zu erkennen und die Materialien zu identifizieren. Die zeit- und kostenintensiven Analysenarbeiten benötigen eine aufwendige Infrastruktur und verbrauchen merkliche Probemengen, so dass entnommene Substanzen so sparsam wie möglich eingesetzt werden sollten. Die Ergebnisse erlauben aber Kunstwissenschaftlern und Restauratoren eine Standortbestimmung und dienen zur Validierung von weniger aufwendigen, zerstörungsfreien und grossflächig anwendbaren Untersuchungsmethoden. Dazu gehören z.B. photographische Techniken, die relative Ergebnisse erbringen und durch Vergleich mit chemisch-analytischen Befunden zu absolu-

ten Aussagen führen können. Chemische Untersuchungen an komplex aufgebauten Malschichten erlauben oft nur Aussagen über die konkret untersuchte Fläche und können bei der Übertragung der Ergebnisse auf andere Stellen oder die ganze Fläche der Holztafeln zu Fehlinterpretationen führen.

Malschichten von historischen Tafelmalmaterialien bestehen hauptsächlich aus einem Gemisch natürlich vorkommender organischer Polymere (Bindemittel), die mit anorganischen Füllstoffen und Pigmenten vermischt sind. Im Lauf der Zeit erfährt die Malschicht eine chemische Veränderung durch Oxidation, Hydrolyse, Polymerisations- und Depolymerisationsreaktionen unter dem Einfluss von Luft und Luftschadstoffen, Feuchtigkeit, Licht, Mikroorganismen und dem katalytischen Einfluss der Schwermetallpigmente. Diese teilweise bekannten Abbauprozesse erschweren die analytischen Untersuchungen und können zu Fehlresultaten führen.

Pigmente sind die eigentlichen farbgebenden Komponenten einer Malschicht. Zu ihrer Bestimmung stehen zahlreiche mikrochemische und instrumentelle Verfahren, wie z.B. die Elektronenmikroskopie, zur Verfügung [2–4].

Bindemittel sind die polymeren Komponenten der Malfarbe und haben die Aufgabe, Pigmente und Füllstoffe miteinander zu verbinden und mit dem grundierten Bildträger zu verkleben. Mit ihrer Hilfe entfalten die Pigmente ihre optische Wirkung. Chemisch gesehen können 'historische' Bindemittel aus Lipiden, Proteinen, Polysacchariden, Terpenen und deren Abkömmlingen bestehen. Die breite Naturstoffpalette erfordert eine aufwendige Analysetechnik, wobei vor allem die chromatographischen Verfahren wesentlich zur Bestimmung historischer Bindemittel beitragen [5–8]. Besonders die Kombination Pyrolyse/Gaschromatographie (GC)/Massenspektrometrie (MS) erlaubt ohne Vorbereitung eine schnelle Identifikation einzelner Bindemittel mit wenig Probenmenge [9].

2.2. Experimentelles Vorgehen

Als wichtigstes Untersuchungsobjekt der Bildtafeldecke stand ein 400 g schweres originales Brett mit den Massen 55 x 9.5 x 2 cm aus der Bildumrahmung (Fig. 1) zur Verfügung. Es war ein tangential geschnittenes Friesbrett mit Diamantmuster, vermutlich aus Fichtenholz, und zeigte Spuren von Holzwurmbefall. Das Brett war mit den vier Farben rot, weiss, braun und schwarz bemalt, die einzelnen Farbflächen im Muster sauber voneinander getrennt.

*Korrespondenz: Dr. A. Ritter
Eidgenössische Materialprüfungs- und
Forschungsanstalt
Unterstrasse 11
CH-9001 St. Gallen

2.2.1. Qualitative Übersichtsanalyse

Mit einer GC/MS-Übersichtsanalyse wurde die Untersuchung der Bindemittel begonnen, um aufgrund der Ergebnisse die weitere Vorgehensweise festlegen zu können. Spezielle chromatographische Techniken konnten dann für die Einzeluntersuchungen eingesetzt werden.

Mit einem dünnen Spatel wurden pro Farbton vorsichtig je 5–10 mg Farbschicht entfernt. Mit 2 ml 25proz. Salzsäure wurde 6 h bei 105° hydrolysiert. Ausgehend von diesen Lösungen wurden die im folgenden angeführten Derivatisierungen durchgeführt.

Zunächst wurde ein Teil der erhaltenen Probelösung im N₂-Strom zur Trockene eingengt und 30 min bei 70° mit 100 µl Trimethylchlorosilan, 200 µl N,O-Bis-(trimethylsilyl)trifluoroacetamid und 100 µl Pyridin derivatisiert. Diese Lösung wurde gaschromatographisch/massenspektrometrisch untersucht.

Geräte-Parameter

GC/MS	HP 5890 mit MSD HP 5970
Säule	Fused silica Ultra 2, 25 m, 0.2 mm ID, 0.33 µm Filmdicke
Trärgas	He, 13 psi
Transfer line	280°
Injektor	280°
Aquisition mode	33–500 amu
Programm	50° (1 min isotherm), 10°/min auf 320° (1 min isotherm)
Menge	2 µl splitless

2.2.2. Quantitative Analyse der Aminosäuren

Mittels Analyse der Aminosäuren kann die Proteinart bestimmt werden, da jedes Protein eine spezifische Aminosäureverteilung besitzt. Die hydrolysierten Proben (vgl. 2.2.1) wurden in Anlehnung an eine Methode von Zanetta [8] mit Isopentylalkohol verestert und mit Heptafluorbuttersäureanhydrid amidiert. Als Referenzmaterialien wurden je ca. 10 mg Gelatine, Milchcasein und Hühnereiweiß eingesetzt und gleich wie die Proben behandelt.

Zum salzsauren Hydrolysat wurde 1 ml 2-D,L-Aminobuttersäure gegeben (100 mg in 100 ml Methanol) und bei 60° 1 h stehengelassen. Unter einem N₂-Strom wurde zur Trockene eingedampft und 2 ml einer Lösung von 1.3M HCl in Isopentylalkohol zugegeben. Nach 1 h bei 120° und gelegentlichem Schütteln wurde wieder zur Trockene eingedampft und anschließend 2 ml Heptafluorbuttersäureanhydrid und 1 ml Acetonitril zugegeben und unter gelegentlichem Schütteln 20 min bei

Tab. 1. Ionentabelle der Heptafluorbuttersäure/Isopentyl-Derivate der Aminosäuren

Aminosäure	Mol-Masse	Mess-Ion	Kontroll-Ion
2-Aminobuttersäure (Abu) = IS	369	254	255, 225, 169
Alanin (Ala)	355	240	241, 169, 286
Arginin (Arg)	635	492	266, 334, 478
Asparaginsäure (Asp)	469	354	239, 284, 312
Cystein (CysH)	583	468	240, 169, 173
Glutaminsäure (Glu)	483	298	252, 326, 368, 396, 280
Glycin (Gly)	341	226	169, 272
Histidin (His)	617	306	421, 352, 252, 502
Hydroxyprolin (Hyp)	397	264	310, 169
Isoleucin (Ile)	397	282	253, 214, 169
Leucin (Leu)	397	282	240, 214, 314
Lysin (Lys)	608	280	169, 226, 520
Methionin (Met)	415	253	341, 415, 169
Ornithin (Orn)	594	266	506, 226, 169, 594
Phenylalanin (Phe)	431	148	149, 218, 316, 91
Prolin (Pro)	381	266	169
Serin (Ser)	371	238	210, 284, 169, 239
Threonin (Thr)	385	252	253, 169
Tryptophan (Trp)	470	325	383, 453, 169, 129
Tyrosin (Tyr)	643	303	360, 430, 528, 169
Valin (Val)	383	268	214, 270

120° erwärmt. Nach dem Einblasen mit N₂ wurde der Rückstand in 3 ml Essigsäureethylester gelöst und die Lösung gaschromatographisch/massenspektrometrisch analysiert.

Geräte-Parameter

GC/MS	HP 5890 mit MSD HP 5970
Säule	Fused silica Ultra 2, 25 m, 0.2 mm ID, 0.33 µm Filmdicke
Trärgas	He, 13 psi
Transfer line	280°
Injektor	280°
Aquisition mode	selected ion mode
Programm	120° (1 min isotherm), 4°/min auf 250°, 50°/min auf 320° (1 min isotherm)
Menge	2 µl splitless

Zur Quantifizierung eigneten sich am besten die Aminosäuren Glu, Ala, Gly, Thr, Val, Ser, Leu, Ile, Pro, Hyp, Phe, Asp, und Tyr. Die basischen Aminosäuren lies-

sen sich nur schlecht quantitativ derivatisieren.

2.2.3. Analyse der Öle und Fette

Aus der Fettsäureverteilung von Triglyceriden kann auf das verwendete Öl oder Fett geschlossen werden. Leinöl und Eigelb dienten als Referenzen für fetthaltige Substanzen. Sie wurden 500 h in einem Xenontest künstlich unter folgenden Bedingungen gealtert:

Brenner	1500 W
Filter	Innenzylinder aus Quarzglas, Aussenzylinder aus Spezialglas
Probenbewegung	Wendelauf ca. 4 U/min
Spektrale Energieverteilung	ca. 300–800 nm, dem natürlichen Sonnenlicht ähnlich

Öl- und Fettanteile wurden als Methyl-ester bestimmt in Anlehnung an eine Methode von Metcalfe und Schmitz [11].

Die salzsaure Hydrolyselösung der Proben wurde im N₂-Strom zur Trockene eingengt und mit 0.7 ml BF₃/MeOH 1 h

bei 100° erwärmt. Dann wurde als interner Standard 0.1 ml Tetradecanlösung (250 mg in 25 ml Heptan) zugegeben und die Lösung 5 min bei 100° gehalten. Anschließend wurden 2 ml konz. Kochsalzlösung und 0.7 ml Heptan zugegeben, geschüttelt, zentrifugiert, die Heptanphase abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet und mit GC/MS analysiert.

Geräte-Parameter

GC/MS	HP 5890 II mit FID
Säule	Fused silica HP 5, 25 m, 0.32 mm ID, 0.33 µm Filmdicke
Trägergas	He, 11 psi
Injektor	280°
Detektor	320°
Programm	180° (1 min isotherm), 4°/min auf 320° (1 min isotherm)
Menge	2 µl splitless

2.2.4. Bestimmung von Cholesterin

Cholesterin ist ein Bestandteil von Eigelb und dient als Indikator für die Identifizierung dieses Bindemittels. Das salzsaure Probenhydrolysat wurde wie unter 2.1 beschrieben silyliert und im selected ion mode mittels GC/MS untersucht.

Geräte-Parameter

GC/MS	HP 5890 mit MSD HP 5970
Säule	Fused silica Ultra 2, 25 m, 0.2 mm ID, 0.33 µm Filmdicke
Trägergas	He, 13 psi
Injektor	280°
Transfer line	280°
Programm	250° (1 min isotherm), 20°/min auf 320° (10 min isotherm)
Menge	2 µl splitless
Mession	129 m/e
Kontrollionen	43, 329, 368, 458 m/e

3. Mikrobiologische Untersuchungen

Der festgestellte Bewuchs durch Schimmelpilze und die sich ablösenden Farbschichten waren das auslösende Moment für die mikrobiologische Bearbeitung. Die Untersuchungen erfolgten in verschiedenen Phasen. Zuerst wurde der Bewuchs untersucht und die Pilzrasen auf ihre Zusammensetzung analysiert. In einer zweiten Phase wurde bestimmt, welche Auswirkungen durch diesen Bewuchs zu erwarten sind. In der dritten Phase wurde aerobiologisch die Luft analysiert um festzustellen, ob ein Zusammenhang zwischen dem Pilzwachstum und dem

Vorkommen von Pilzsporen in der Raumluft besteht. Weitere Untersuchungen im Zusammenhang mit möglichen Restaurierungsmassnahmen werden folgen.

3.1. Bestandesaufnahme des Bewuchses

Jede Pilzbestimmung verlangt die mikroskopische Untersuchung sporogener Partien. Wenn solche in der Praxis festgestellt werden können, ist es möglich, einen Pilz zu charakterisieren und ihn zu beschreiben. Um den Pilz aber eindeutig bestimmen zu können, muss die Entstehung der Sporen klar und sichtbar werden. Dies ist nur durch das Arbeiten mit Reinkulturen möglich. Erst dadurch stehen gleichzeitig die verschiedenen Entwicklungsstufen für die Bearbeitung zur Verfügung.

Angewandte Methode

Die stereomikroskopische Untersuchung bei ca. 20- bis 30-facher Vergrößerung reicht vor Ort aus, um Stellen mit Bewuchs zu identifizieren und zu dokumentieren. An verschiedenen Stellen wurde mit dem einseitig klebenden transparenten Band vom Typ Cellux vorsichtig etwas vom Pilzbewuchs abgetupft und für die mikroskopische Untersuchung bereitgehalten. Gleichzeitig wurde mit einer angefeuchteten sterilen Nadel der Bewuchs betupft und in Pilznährböden überimpft. Die Platten wurden bei Raumtemperatur inkubiert und dann auf ihren Bewuchs untersucht [12].

Die gewachsenen Kolonien (sichtbar gewordene koloniebildende Einheiten) wurden mit den am Klebstreifen festgestellten Pilzen verglichen, um sicherzustellen, dass die den Bewuchs bildenden Pilze isoliert worden sind. Nachträglich wurden Teile des Klebbandes ausgeschnitten, in 0.5% Malzwasser während 20 min angefeuchtet und auf Spezialnährböden gelegt.

Als Nährböden wurden Malzextraktagar, Sabouraud Dextrose Agar und Malzextraktagar mit Glucose eingesetzt.

Medien

Malzextraktagar: 1.75% Malzextrakt, 1.5% Agar in entmineralisiertem Wasser
Sabouraud Dextrose Agar: 0.5% Fleischpepton, 0.5% Caseinpepton, 4% Dextrose, 1.5% Agar.

Malzextraktagar mit Glucose: 2% Malzextrakt, 1.5% Agar, 20, 30 oder 40% Glucose.

Der Vergleich erfolgte aufgrund der morphologischen Merkmale der Konidien (Sporen), der Konidienträger (asexuelle Fruktifikation) und Bestimmungsmerkmale nach von Arx [13], Raper und Fenell [14].

3.2. Aerobiologische Untersuchungen

Mit der Umgebungsluft werden allgegenwärtige Pilzsporen und andere Mikroorganismen dauernd verbreitet [15]. Erst bei günstigen Wachstumsbedingungen kann sich aus einer Spore (koloniebildende Einheit) eine sichtbar werdende Kolonie – ein Pilzrasen – entwickeln [16].

Aerobiologische Untersuchungen im Zusammenhang mit Kulturgütern haben drei mögliche Fragestellungen bzw. Aufgaben. Sie gestatten, quantitative Aussagen über das Vorhandensein schädigender Mikroorganismen zu machen und können dazu verwendet werden, dass der Restaurator kritische Sporenwolken erkennt. Letztlich eignen sie sich auch, die für das Bauwerk kritischen Perioden und Jahreszeiten einfach zu erfassen.

Nachdem bei der Kirche von Zillis feststand, dass in der ersten Zeit der mikrobiologischen Begleituntersuchungen Wachstum nur in ganz bestimmten Bildstellen erfolgt und nicht sicher als aktives Wachstum bezeichnet werden konnte, wurde mit aerobiologischen Bestimmungen begonnen, um rechtzeitig intervenieren zu können.

Angewandte Methode

Die mikrobielle Labortechnik kennt verschiedene Verfahren, um den Luftkeimgehalt bestimmen zu können. Im Fall Zillis wurde das Sedimentationsplattenverfahren angewandt. Auf diese Weise wird bestimmt, welche koloniebildenden Einheiten (Keime, Mikroben oder Pilzsporen) in der Luft vorhanden sind und die Tendenz haben, sich abzusetzen. Die Methode ist zudem geeignet, bestimmte Organismen selektiv zu erfassen. Nähragarplatten (runde Petrischalen von etwa 9 cm Durchmesser) werden dazu mit den speziell gewählten Nährmedien gefüllt. Die sterilen Nährmedien werden dann durch das Öffnen des Deckels der Petrischale für eine definierte Zeitdauer den sich sedimentierenden Keimen exponiert. Die so aufgefangenen koloniebildenden Einheiten können bei der Bebrütung unter günstigen Wachstumsbedingungen zu sichtbaren Kolonien heranwachsen. Bei ausreichenden Kenntnissen der Lokalität und Eichung mit anderen Messmethoden kann der Bezug auf das zu untersuchende Luftvolumen hergestellt werden.

Routinemässig wurden Sedimentationsplatten mit Malzextrakt-Hefeextraktagar, Malzextrakt-Glucose-Agar und mit Wasseragar eingesetzt. Der zuerst genannte Agar gestattet zahlreichen Pilzen optimales Wachstum, der zweitgenannte ist speziell für *Aspergillus sp.* gewählt [17]. Wasseragar wurde gewählt, um alle an-



Fig. 1. Tafel Nr. 91, Belebung der tönernen Vögel

spruchslosen und langsam wachsenden Pilze zu erfassen.

Medien

- Malz-Hefeextraktagar: 1.5% Malzextrakt, 0.5% Hefeextraktagar, 1.5% Agar
- Malzextraktagar mit Glucose: 2% Malzextrakt, 1.5% Agar, 30% Glucose
- Wasseragar: 1.5% Agar in kaltem Leitungswasser.

3.3. Experimentelle Untersuchungen im Zusammenhang mit den isolierten Pilzen

Zur Charakterisierung des als Bewuchsbildner dominanten Stammes von *Aspergillus sp.* wurde dieser in Bezug auf zwei Eigenschaften getestet. Die erste be-

trifft seine Resistenz oder Empfindlichkeit gegenüber verschiedenen Fungiziden. Die zweite betrifft seine zerstörende Eigenschaft. Die Beständigkeit gegen Fungizide soll dazu dienen, rechtzeitig zu wissen, wie dieser Pilz gegebenenfalls chemisch bekämpft werden kann. Die zerstörende Kapazität eines Pilzes beruht auf seiner Fähigkeit, durch Abgabe von Exoenzymen eine Malschicht oder einen Malträger biogen abzubauen bzw. zu zerstören.

3.3.1. Methoden zur Bestimmung der Empfindlichkeit gegenüber fungiziden Wirkstoffen

In einem Agar-Grundmedium aus Ammoniumchlorid, Magnesiumchlorid,

Calciumchlorid, Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Natriumhydrogenphosphat, Glucose, Spurenelementen und Vitaminen wurden drei verschiedene fungizide Wirkstoffe in Dosierungen von 1–20 ppm zugegeben. Nach 8 d Inkubation bei 20° wurde die Wachstumsunterdrückung durch diese Wirkstoffe bestimmt.

3.3.2. Methoden zur Bestimmung des Enzymspektrum von *Aspergillus sp.*

Zwei verschiedene Versuchsanordnungen wurden zu diesem Zweck angewandt. API-Zym® Reaktionsstreifen wurden mit einer Sporensuspension des Prüfpilzes inokuliert und drei Wochen bei 20° inkubiert und die Reaktionen gemäss API-Zym®-Anleitung ausgewertet. Als zweite Methode wurden die Amylase-, Lipase-, Protease- und Cellulase-Abgabe auf spezifischen Nährböden getestet (s. auch Warscheid [18], Krumbein und Petersen [19]).

- **Amylase:** Nutrientagar 28 g/l mit Stärke 2 g/l; Stärkeabbau-Nachweis durch Lugol'sche Lösung nach 8 d Inkubation.
- **Lipase:** phosphatgepuffertes glucosefreies Grundmedium (s. 3.3.1) mit 10 ml/l Tween®-20; Lipase-Nachweis durch Inkubation und Auswertung von Wachstum.
- **Protease:** phosphatgepuffertes glucosefreies Grundmedium (s. 3.3.1) mit 4 g/l Gelatine; Protease-Nachweis durch Inkubation und Auswertung von Wachstum.
- **Zellulase:** Grundmedium aus Ammoniumsulfat, Kaliumchlorid, Magnesiumsulfat, Calciumchlorid, Thiamin-HCl, Agar und 2.5 g/l Cellulose; Cellulase-Nachweis durch Inkubation und Auswertung von Wachstum.

4. Resultate

4.1. Bisherige Untersuchungen an Pigmenten

Neben den Bindemitteln spielen die Pigmente eine entscheidende Rolle bei der Beurteilung der Maltechnik welche in der Vergangenheit angewendet wurde. Die Pigmente der Malschichten in Zillis sind in verschiedenen Arbeiten eingehend untersucht worden. Tab. 2 gibt einen Überblick über die gefundenen Pigmente [20–22].

Der Malschichtenaufbau besteht aus einer Grundierung und der eigentlichen Malschicht mit Pigment. Die Grundierung ist aus Gips und etwa 50–100 mm stark. Die ganze Malschicht umfasst etwa 50–150 mm, wobei einzelne Farbschichten meist 10–50 mm ausmachen. Der ab-

Tab. 2. Zusammenstellung der gefundenen Pigmente

	Original	Retusche
Schwarz	Pflanzenschwarz, Knochenschwarz	Holzkohlenschwarz
Weiss	Gips, Anhydrit, Bassanit, Bleiweiss	Zinkweiss
Rot	Mennige, roter Ocker, Zinnober	–
Braun	Eisenhydroxyde, braune Umbra	–
Blau	Lapislazuli, Pflanzenschwarz und Bleiweiss, Ultramarin	Ultramarin mit Zinkweiss und Schwerspat
Grün	grüne Erde	–
Gelb	Auripigment	–
Grau	Rebschwarz und Auripigment	–

Tab. 3. Übersicht der organischen Komponenten

Gefundene chemische Verbindung	Vermutliche Herkunft
Alanin	Hydrolyseprodukt aus Proteinen
Asparaginsäure	Hydrolyseprodukt aus Proteinen
Cystein	Hydrolyseprodukt aus Proteinen
Glucose	Spaltprodukt von Sacchariden
Glutaminsäure	Hydrolyseprodukt aus Proteinen
Glycin	Hydrolyseprodukt aus Proteinen
Heptandicarbonsäure	Oxidationsprodukt von Lipiden
Hexadecansäure (Palmitinsäure)	Spaltprodukt von Lipiden
Hexandicarbonsäure	Oxidationsprodukt von Lipiden
Histidin	Hydrolyseprodukt aus Proteinen
Hydroxybernsteinsäure	Glucosemetabolit
Hydroxyessigsäure	Glucosemetabolit
2-Hydroxy-3-methylvaleriansäure	Glucosemetabolit
Hydroxyprolin	Hydrolyseprodukt aus Proteinen
Leucin	Hydrolyseprodukt aus Proteinen
Lysin	Hydrolyseprodukt aus Proteinen
Methionin	Hydrolyseprodukt aus Proteinen
Milchsäure	Glucosemetabolit
Myoinositol	Spaltprodukt von Sacchariden
N-Glucosamin	Spaltprodukt von Sacchariden
Nonandicarbonsäure (Azelaensäure)	Oxidationsprodukt von Lipiden
Octadecancarbonsäure (Stearinsäure)	Spaltprodukt von Lipiden
Octandicarbonsäure	Oxidationsprodukt von Lipiden
4-Oxopentansäure (Lävulinsäure)	Reaktionsprodukt von Glucose mit Salzsäure
4-Oxoprolin	Hydrolyseprodukt aus Proteinen
Phenylalanin	Hydrolyseprodukt aus Proteinen
Prolin	Hydrolyseprodukt aus Proteinen
Propantricarbonsäure	Glucosemetabolit
Serin	Hydrolyseprodukt aus Proteinen
Tetradecancarbonsäure	Spaltprodukt von Lipiden
Threonin	Hydrolyseprodukt aus Proteinen
Tryptophan	Hydrolyseprodukt aus Proteinen
Tyrosin	Hydrolyseprodukt aus Proteinen
Valin	Hydrolyseprodukt aus Proteinen
Zitronensäure	Glucosemetabolit

schliessende Firnis ist etwa 5 mm dick, wobei es sich aber um eine Retusche handeln kann.

4.2. Bindemittel

Über die Zusammensetzung der Bindemittel gab es lange Zeit nur Vermutungen. Emmenegger et al. [22][23] sprechen von wasserempfindlichem tierischem Leim bei weissen Bildpartien und eher fetten Tempera, wahrscheinlich Vollei, bei roten, braunen, blauen und grünen Farbflächen und schwarzen Binnenzeichnungen. Eine echte Tempera ist eine Emulsionsfarbe aus Emulgator, Leim und trocknenden Ölen, bei der die wässrigen oder öligen Bestandteile überwiegen. Ausgehend von der Vermutung des Restaurators wurde die Analytik so angelegt, dass das Vorliegen dieser Bindemittelgruppen zuerst überprüft werden konnte.

4.2.1. Übersichtsanalyse der organischen Komponenten

Die Analyse der hydrolysierten und silylierten Malschichtproben zeigt eine Vielzahl von Komponenten (Tab. 3).

Die vielen Glucosemetaboliten stammen aus der Cellulose des Holzes, dessen Verwitterungsprodukte wahrscheinlich in die Malschicht migrierten. Durch die saure Hydrolyse wird auch die Cellulose zersetzt, so dass die Anwesenheit von Pflanzengummi vorgetäuscht werden kann. Zur Bestätigung dieser Vermutung wurde ein unbemaltes Stück analysiert. Darin liessen sich die gleichen Metaboliten mit ähnlichem Verteilungsmuster nachweisen. Ein besonderer Hinweis dafür war die grosse Menge an Lävulinsäure, welche aus der Reaktion von Glucose mit Salzsäure entstehen kann. Ganz ausgeschlossen werden konnte die Präsenz von Pflanzengummi aber nicht.

Das gefundene Hydroxyprolin ist der spezifische Indikator für tierischen Leim (Knochenleim, Hautleim, Fischleim), da diese seltene Aminosäure nur in Gelatinearten tierischer Herkunft vorkommt. Mit der wasserlöslichen Gelatine wurden früher typischerweise Grundierungen vorgenommen. Die anderen Aminosäuren stammen ebenfalls aus Proteinen. Ob noch andere Eiweissstoffe ausser Gelatine anwesend sind, wurde in einer weiteren Analysenreihe untersucht (vgl. 4.2.2).

Die gefundenen Fettsäuren und deren oxidierte Abbauprodukte gehören zu einem Fett oder Öl. Um die Art des Lipids zu bestimmen waren ebenfalls weitere Untersuchungen nötig (vgl. 4.2.3 und 4.2.4).

4.2.2. Proteine

Als Referenzen für die Charakterisie-

rung des Proteins auf dem untersuchten Friesbrett dienten Hühnereiweiss, Milchcasein und Gelatine. Zur Auswertung der Aminosäureverteilung wurden Quotienten aus je zwei Aminosäuren gebildet um den Fehler bei einer absoluten Gehaltsbestimmung zu eliminieren. Die aussagekräftigsten Ergebnisse erhielt man aus der zweidimensionalen Darstellung von Glutaminsäure/Alanin mit Glycin/Phenylalanin.

Fig. 2 zeigt eine gute Übereinstimmung mit Hühnereiweiss. Von Gelatine und Milchcasein kann das Bindemittel-Protein deutlich unterschieden werden. Milchcasein ist sonst schwierig von Hühnereiweiss zu unterscheiden.

Hydroxyprolin, der Indikator für tierischen Leim, war in geringen Mengen deutlich nachweisbar. Der Gehalt schwankte sehr stark von Probe zu Probe.

4.2.3. Fettsäuren

Die Fettsäuren Palmitinsäure (P), Stearinsäure (S) und Azelainsäure (A) wurden quantitativ bestimmt. Das Verhältnis A/P wurde gegen P/S in einem Diagramm aufgetragen (Fig. 3).

Die Ölbestandteile des Bindemittels weisen ein A/P-Verhältnis wie Eigelb auf. Das P/S-Verhältnis stimmt jedoch mit dieser Referenz nicht überein. Da Palmitin- und Stearinsäure praktisch in allen pflanzlichen und tierischen Lipiden vorkommen – auch in den reinen Holzproben der Zilliser Holztafeln – können infolge Kontamination durch andere Lipidquellen leicht Verschiebungen im P/S-Verhältnis auftreten. Es ist aber auch möglich, dass das Bindemittel aus einem Gemisch von Leinöl und Eigelb besteht. Um mögliches Eigelb sicher nachweisen zu können, wurden die Proben auf Cholesterin untersucht, welches in pflanzlichen Lipiden nicht vorkommt.

4.2.4. Cholesterin

In keiner der Farbproben konnte Cholesterin nachgewiesen werden. Die Lipidfraktion eines Eigelbs besteht allerdings nur zu etwa 6% aus Cholesterin. Da zudem der Bindemittelanteil in den Proben gering war, sind bei Verwendung von tierischen Lipiden nur Spuren von Cholesterin zu erwarten. Der Nachweis von Cholesterin und damit von tierischen Fetten ist also schwierig. Eine zusätzliche infrarotspektrometrische Untersuchung mit einem eingedampften azeotropen Methylchlorid/Hexafluoroisopropanol-Extrakt der Malschicht gab Hinweise auf geringe Anteile von Eigelb. Eine sichere Identifizierung konnte aber nicht durchgeführt werden.

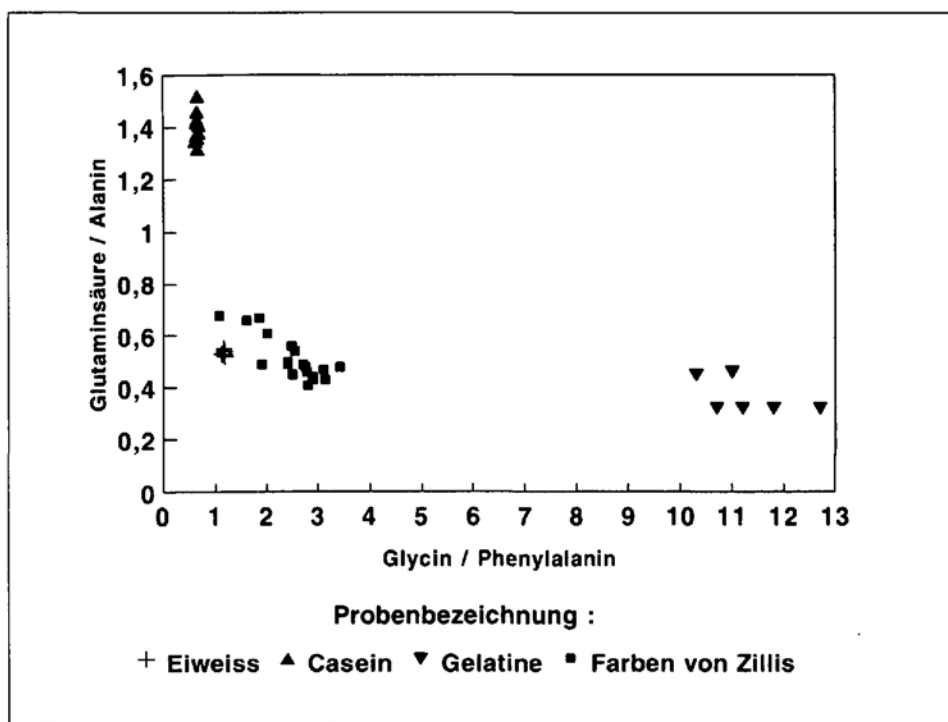


Fig. 2. Aminosäureanalyse der Bindemittel

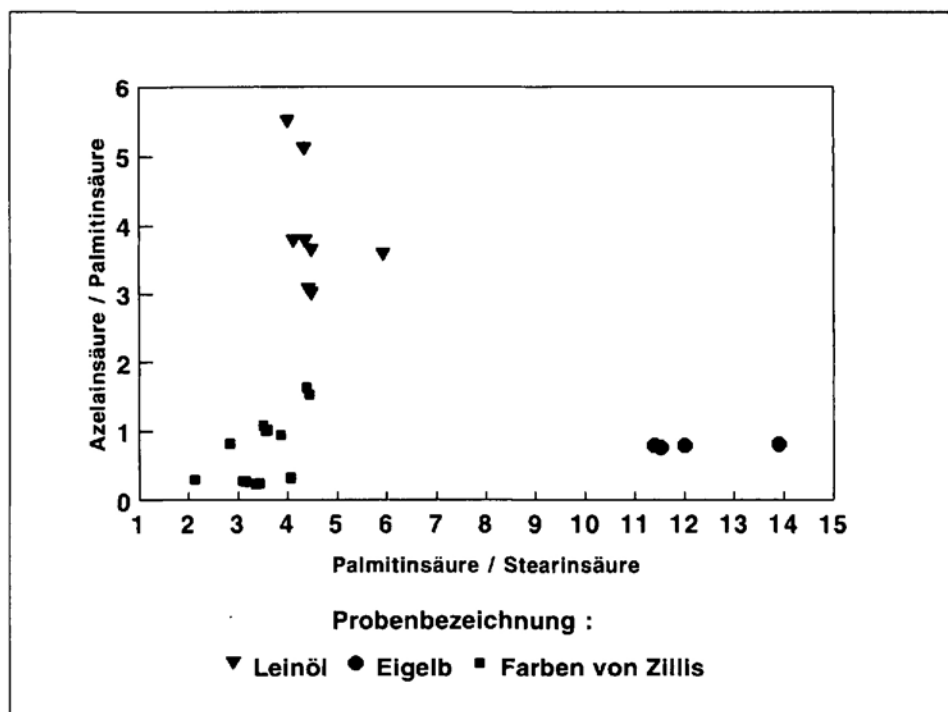


Fig. 3. Fettsäureanalyse der Bindemittel

Tab. 4. Anzahl Pilze in der Raumluft am 26. Januar 1993; Bestimmung mit dem Sedimentationsplattenverfahren

Nährboden	Anzahl Pilze in Abhängigkeit von der Dauer der Sedimentation		
	5 min	10 min	15 min
Wasseragar	2	58	3
Malzagar	11	1	2
Malz-Glucose-Agar	1	1	kein

4.3. Pilzisolierung und Bestimmung

Die direkte Mikroskopie (Klebbandabdruckprobe) hat gezeigt, dass der an zahlreichen Tafeln vorhandene sichtbare Bewuchs aus einer einzigen Art oder Gattung *Aspergillus sp.* besteht.

Es ist nur wenige Male gelungen, den als *Aspergillus* bestimmten Pilz in Kultur zu nehmen. Dabei hat es sich gezeigt, dass es häufiger gelang diesen bewuchsbildenden *Aspergillus* ab Klebbandabdruck zu isolieren, als ihn am Ort direkt auf Nährböden zu übertragen. Beim direkten Isolieren konnte er erst bei mindestens 20% Glucose im Agarmedium wachsen. Für ein gutes Wachstum waren aber 40% Glucose besser geeignet, d.h., dass es sich um eine wenig feuchtigkeitbenötigende Art aus der Gattung *Aspergillus* handelt. Auf üblich verwendeten Nährböden sind dagegen nach direktem Isolieren reichlich Schimmelpilze aus anderen Taxa gewachsen: *Phoma sp.*, *Cladosporium sp.*, *Penicillium sp.*, *Cylindrocarpon sp.*, *Ulocladium sp.*. Aufgrund der Häufigkeit beim Isolieren sind *Phoma sp.* und *Cladosporium sp.* neben *Aspergillus* die relevanten Pilztaxa. Der sichtbare Bewuchs ist jedoch allein auf *Aspergillus sp.* zurückzuführen.

4.4. Luftkeimzahlen in der Raumluft der Kirche in Zillis

Das Resultat der aerobiologischen Untersuchung der in der Luft vorhandenen Pilzsporen ist in Tab. 4 aufgezeigt.

4.5. Laboruntersuchung der bewuchsbildenden Pilze

4.5.1. Fungizidempfindlichkeit

Der untersuchte *Aspergillus*-Stamm zeigte gutes Wachstum bei 2–3 ppm einer quaternären Ammoniumverbindung (Didecyldimethylammoniumchlorid), mässiges Wachstum bei 7–10 ppm der gleichen Verbindung und kein Wachstum mit weniger als 1 ppm zinnorganischer Verbindung (wie 1 ppm Tributylzinnoxid bzw. 1 ppm *Metatin*® 58–10).

4.5.2. Enzymspektrum

Der untersuchte *Aspergillus*-Stamm zeigte gute amylolytische Aktivität, schlechte Lipase- und Cellulase-Aktivität und eine mässige Proteasebildung.

5. Diskussion

5.1. Chemie

Die chemischen Untersuchungen an bemalten Holztafelbildern sollen Aussagen über die Zusammensetzung einer Malschicht bringen. Sind Pigmente und Bin-

demittel bekannt, so kann der Restaurator original 'historische' Materialien verwenden um die bemalten Flächen zu sichern oder zu retuschieren. Die Bildtafeln von Zillis enthalten im Aufbau nur Grundierung und Malschicht und kein abschliessendes und sicherndes Firnis. Das dürfte auch der Grund sein, dass die Malschicht jetzt nach Jahrhunderten ihre mechanische Festigkeit verliert und stark gefährdet ist. Die Grundierung aus tierischem Leim und das Bindemittel der Pigmente aus Hühnereweiss und einer fetthaltigen Komponente können leicht Wasserdampf aufnehmen oder abgeben und deshalb in Abhängigkeit vom Raumklima schrumpfen oder sich ausdehnen. Bei geeignetem Wassergehalt sind diese natürlichen organischen Substanzen ein ideales Nährmedium für Mikroorganismen und die Bildtafeln werden durch deren Wachstum gefährdet.

5.2. Mikrobiologie

Die mikrobiologischen Resultate sind ein Teil der naturwissenschaftlichen Daten [24–26]. Es fällt auf, dass ein einziger Pilz das Erscheinungsbild des Bewuchses prägt. Zusammen mit der Tatsache, dass es sich um einen osmophilen und daher wenig Feuchtigkeit benötigenden Pilz handelt, ergeben sich zwei Folgerungen: Das Klima an der Decke in der untersuchten Kirche ist so trocken, dass sich nur eine auf diese Bedingungen spezialisierte Pilzart entwickeln konnte. Diese Pilze sind in der Lage, schon bei geringer Feuchtigkeit zu wachsen und sich zu vermehren. Dabei bilden sie Exoenzyme, die in den Untergrund, also an die Malschicht und an die Tafeln abgegeben werden. Von den verschiedenen möglichen Nährstoffen kann er speziell Stärke und in weit geringerem Masse Eiweiss verwerten. Da aus chemischen und restauratorischen Untersuchungen bekannt ist, dass die Stärke erst bei der Restaurierung an die Tafeln kam und Ei als Bindemittel zur Malerei verwendet worden ist, kann gefolgert werden, dass die vorhandene Stärke-Fixierung das Wachstum nicht nur ermöglicht, sondern noch fördert.

Die bisherigen Resultate zeigen, dass es möglich wäre, durch Fungizid-Einsatz den Bewuchs zu kontrollieren. Eine solche Massnahme ist aber weiter abzuklären, da es nicht Ziel der vielleicht nötigen Restaurierung sein kann, durch Fungizide zu korrigieren, was Jahrhunderte ohne Fungizide überdauert hat.

Die Untersuchung zeigt allgemein grosse Schwankungen der Luftkeimzahlen, so dass diese erst nach der Auswertung einer grossen Datenmenge interpretiert werden dürfen.

5.3. Allgemeines zu naturwissenschaftlichen Begleituntersuchungen bei der Restaurierung von Kulturgütern

Naturwissenschaftliche Untersuchungen geben häufig nur Teilantworten. Auch die chemischen und mikrobiologischen Resultate sind nur Teile davon, wie es z.B. die klimatechnischen und restauratorischen Untersuchungen an Kulturgütern auch sind. Mit diesem Wissen wird es verständlich, dass bei der Restauration heute nicht mehr allein aufgrund einer einzigen naturwissenschaftlichen Disziplin Entscheide gefällt werden dürfen. Es ist für die Erhaltung eines Kulturguts notwendig, die zur Verfügung stehenden Hilfen anzuwenden und der Denkmalpflege und Denkmalerhaltung diese technologische Dienstleistung zur Verfügung zu stellen. Die chemische Analytik kann heute wichtige Aussagen zur Materialzusammensetzung [27] machen, und die Mikrobiologie kann diese Materialien und deren Gefährdung durch mikrobielle Zerstörung einstufen. Unbestritten ist, dass jede naturwissenschaftliche Untersuchung an Kulturgütern objektbezogen sein sollte, obwohl daraus auch Aussagen von allgemeiner Gültigkeit resultieren können.

Eingegangen am 24. März 1995

- [1] F. Mairinger, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1986**, 324, 147.
- [2] H.P. Schramm, B. Hering, 'Historische Malmaterialien und ihre Identifizierung', VEB Verlag, Berlin, 1989.
- [3] G. Banik, M. Schreiner, F. Mairinger, *Prakt. Metallogr.* **1982**, 19, 104.
- [4] N. W. Bower, D. C. Stulik, E. Doehne, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1994**, 348, 402.
- [5] L. Masschelein-Kleiner, in 'Analysis of Paint Media, Varnishes and Adhesives, P.A.C.T.', Eds. R. Van Schoute und H. Veroughstraete-Marcq, Strasbourg, 1986, Vol. 13, S. 185.
- [6] R. Pancella, R. Bart, in 'Technologie und Analyse von Bindemitteln', Bericht zum nationalen Forschungsprogramm 16 'Methoden zur Erhaltung von Kulturgütern' des schweizerischen Nationalfonds; Identification des liants organiques dans les couches pictorales par chromatographie en phase gazeuse, 1988.
- [7] J.S. Mills, R. White, 'The Organic Chemistry of Museum Objects', Butterworth, London, 1994.
- [8] E. Kenndler, K. Schmidt-Beiwil, F. Mairinger, M. Pöhm, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1992**, 342, 135.
- [9] G. Chiavari, G.C. Galletti, G. Lanterna, R. Mazzeo, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1993**, 24, 227.
- [10] J. P. Zanetta, G. Vincendon, *J. Chromatogr.* **1973**, 76, 91.
- [11] L.D. Metcalfe, A.A. Schmitz, *Anal. Chem.* **1961**, 33, 363.

- [12] P. Raschle, 'Mikrobiologie als Disziplin bei der Kulturgütererhaltung', *Ber. St. Gall. Naturwiss. Ges.* **1994**, 87, 271.
- [13] J. A. Von Arx, 'The Genera of Fungi Sporulating in Pure Culture', Cramer, Vaduz, 1981.
- [14] K. B. Raper, D. I. Fennell, 'The Genus *Aspergillus*', Baltimore, 1965.
- [15] C. U. Gubler, 'Zur mykogenen Allergie: Pilzsporengehalt in der Luft von Zürich', UCB, Zürich, 1994.
- [16] K. Senkpiel, H. Ohgke, J. Beckert, 'Kinetik der Auskeimung von Schimmelpilzsporen auf Baustoffen in Abhängigkeit von deren Gleichgewichts-, Material- und Oberflächenfeuchte', *Gesundh. Ing. - Haustechnik - Bauphysik - Umwelttechnik* **1994**, 115, 77.
- [17] P. Blaser, 'Taxonomische und physiologische Untersuchungen über die Gattung *Eurotium*', *Sydowia* **1976**, 28, 1.
- [18] T. Warscheid, 'Untersuchungen zur Biodeterioration von Sandsteinen unter besonderer Berücksichtigung der chemoorganotrophen Bakterien', Dissertation, Universität Oldenburg, 1990.
- [19] W. E. Krumbein, K. Petersen, 'Mikroorganismen beschleunigen den Zerfall mittelalterlicher Wandgemälde', *Arbeitshefte Denkmalpflege Niedersachsen* **1990**, 8, 115.
- [20] A. Arnold, K. Zehnder, 'Zillis, Kirche - Brett mit Diamantfries: Untersuchung der Farbschichten und Schäden', unpubl. Bericht, Institut für Denkmalpflege, ETH-Zürich, 1991.
- [21] C. Bläuer Böhm, 'Projekt Zillis, Zusammenfassung einiger Erkenntnisse aus älteren Untersuchungen und daraus abgeleitete Fragestellungen', 1993, unpubl. Bericht.
- [22] O. Emmenegger, R. Fontana, H. Rutishauser, 'Zillis, die romanische Bilderdecke der Kirche St. Martin', z. Intern. Kolloquium zu Fragen der Konservierung vom 16.-18. Oktober in Zillis, 1990 unpubl., *Dokumentation Chem.* **1992**, 342, 135.
- [23] O. Emmenegger, 'Zillis, evang. Kirche St. Martin - Romanische Bilderdecke', vom 23. Juni 1994 in Zürich, unpubl. Zusammenfassung des Referats.
- [24] A. Burmester, 'Möglichkeiten und Grenzen naturwissenschaftlicher Begleitstudien', *Z. Kunsttechnol. Konservierung* **1987**, 1, 66.
- [25] W. R. Hirte, I. Glathe, L. Thürmer, 'Gemäldezerstörung durch Pilze', *Zentralbl. Mikrobiol.* **1987**, 142, 271.
- [26] W. R. Hirte, I. Glathe, L. Thürmer, 'Untersuchungen zum Schutz von Gemälden vor Befall mit Pilzen', *Zentralbl. Mikrobiol.* **1987**, 142, 369.
- [27] J. Riederer, 'Kunst und Chemie - das Unersetzliche bewahren', 1977, Rathgen-Forschungslabor, Berlin.

Chimia 49 (1995) 189-192
 © Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft
 ISSN 0009-4293

Analyse von synthetischen Pyrethroiden im Materialschutz

Sergio Rezzonico*

Abstract. Synthetic pyrethroids are commonly used as active substance in material protection. High resolution gas chromatography with on-column injection and FID and ECD or high performance liquid chromatography with UV detection are employed for the analysis of these insecticides.

1. Einleitung

Synthetische Pyrethroide sind insektizide Wirksubstanzen, deren chemische Struktur sich von den natürlichen Pyrethrinen ableiten lässt. Bereits 1924 begannen *Staudinger* und *Ruzicka* [1] den Pyrethrinen analoge, einfachere Substanzen mit gleicher oder sogar verbesserter insektizider Wirkung zu synthetisieren.

Als erste synthetische Analoga der Pyrethrine wurden z.B. Allethrin, Tetramethrin und Resmethrin hergestellt. Diese zeigen aber eine ungenügende Photostabilität und sind somit in ihrer Wir-

kungsdauer begrenzt (Kurzzeitpyrethroide). Die weitere Entwicklung führte zu lichtstabileren Verbindungen, wie sie heute häufig in Produkten des Material- oder Pflanzenschutzes angetroffen werden. Vertreter dieser Langzeitpyrethroide sind Permethrin, Cypermethrin und Deltamethrin.

2. Einsatzgebiete

Die vielfältige Verwendung pyrethroider Wirkstoffe weist auf eine grosse Verbreitung hin. Eingesetzt werden sie als

- Pflanzen- und Vorratsschutzmittel
- Holzschutzmittel
- Entwesungs- und Hygienemittel
- Abwehrmittel (Repellentien)
- Textilschutzmittel
- Tierarzneimittel (Antiparasitika)

3. Ausgewählte Eigenschaften häufig eingesetzter Langzeitpyrethroide

3.1. Struktur und insektizide Wirkung (Fig. 1)

Durch mehrere optisch aktive Zentren resultieren verschiedene Isomere, welche in der Regel als Mischung die Wirkkomponente einer Formulierung darstellen. Betrachtet man die insektizide Wirkung der einzelnen Isomere, so unterscheidet sich diese in hohem Mass.

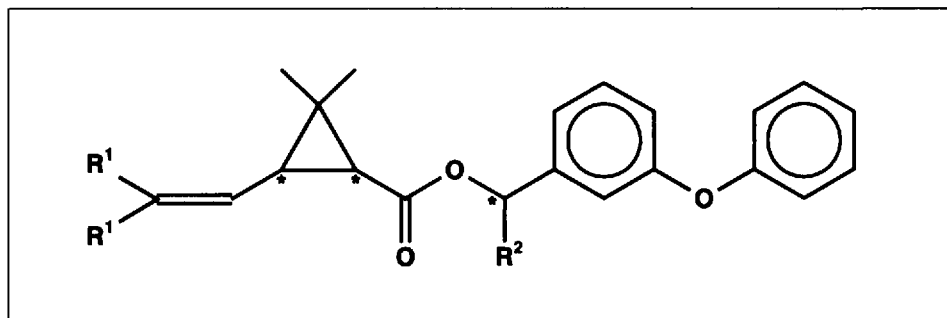


Fig. 1. Struktur häufig eingesetzter Langzeitpyrethroide
 Permethrin R¹ = Cl R² = H
 Cypermethrin R¹ = Cl R² = CN
 Deltamethrin R¹ = Br R² = CN

*Korrespondenz: S. Rezzonico
 Eidgenössische Materialprüfungs- und
 Forschungsanstalt
 Unterstrasse 11
 CH-9001 St. Gallen

- [12] P. Raschle, 'Mikrobiologie als Disziplin bei der Kulturgütererhaltung', *Ber. St. Gall. Naturwiss. Ges.* **1994**, 87, 271.
- [13] J. A. Von Arx, 'The Genera of Fungi Sporulating in Pure Culture', Cramer, Vaduz, 1981.
- [14] K. B. Raper, D. I. Fennell, 'The Genus *Aspergillus*', Baltimore, 1965.
- [15] C. U. Gubler, 'Zur mykogenen Allergie: Pilzsporengehalt in der Luft von Zürich', UCB, Zürich, 1994.
- [16] K. Senkpiel, H. Ohgke, J. Beckert, 'Kinetik der Auskeimung von Schimmelpilzsporen auf Baustoffen in Abhängigkeit von deren Gleichgewichts-, Material- und Oberflächenfeuchte', *Gesundh. Ing. - Haustechnik - Bauphysik - Umwelttechnik* **1994**, 115, 77.
- [17] P. Blaser, 'Taxonomische und physiologische Untersuchungen über die Gattung *Eurotium*', *Sydowia* **1976**, 28, 1.
- [18] T. Warscheid, 'Untersuchungen zur Biodeterioration von Sandsteinen unter besonderer Berücksichtigung der chemoorganotrophen Bakterien', Dissertation, Universität Oldenburg, 1990.
- [19] W. E. Krumbein, K. Petersen, 'Mikroorganismen beschleunigen den Zerfall mittelalterlicher Wandgemälde', *Arbeitshefte Denkmalpflege Niedersachsen* **1990**, 8, 115.
- [20] A. Arnold, K. Zehnder, 'Zillis, Kirche - Brett mit Diamantfries: Untersuchung der Farbschichten und Schäden', unpubl. Bericht, Institut für Denkmalpflege, ETH-Zürich, 1991.
- [21] C. Bläuer Böhm, 'Projekt Zillis, Zusammenfassung einiger Erkenntnisse aus älteren Untersuchungen und daraus abgeleitete Fragestellungen', 1993, unpubl. Bericht.
- [22] O. Emmenegger, R. Fontana, H. Rutishauser, 'Zillis, die romanische Bilderdecke der Kirche St. Martin', z. Intern. Kolloquium zu Fragen der Konservierung vom 16.-18. Oktober in Zillis, 1990 unpubl., *Dokumentation Chem.* **1992**, 342, 135.
- [23] O. Emmenegger, 'Zillis, evang. Kirche St. Martin - Romanische Bilderdecke', vom 23. Juni 1994 in Zürich, unpubl. Zusammenfassung des Referats.
- [24] A. Burmester, 'Möglichkeiten und Grenzen naturwissenschaftlicher Begleitstudien', *Z. Kunsttechnol. Konservierung* **1987**, 1, 66.
- [25] W. R. Hirte, I. Glathe, L. Thürmer, 'Gemäldezerstörung durch Pilze', *Zentralbl. Mikrobiol.* **1987**, 142, 271.
- [26] W. R. Hirte, I. Glathe, L. Thürmer, 'Untersuchungen zum Schutz von Gemälden vor Befall mit Pilzen', *Zentralbl. Mikrobiol.* **1987**, 142, 369.
- [27] J. Riederer, 'Kunst und Chemie - das Unersetzliche bewahren', 1977, Rathgen-Forschungslabor, Berlin.

Chimia 49 (1995) 189-192
 © Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft
 ISSN 0009-4293

Analyse von synthetischen Pyrethroiden im Materialschutz

Sergio Rezzonico*

Abstract. Synthetic pyrethroids are commonly used as active substance in material protection. High resolution gas chromatography with on-column injection and FID and ECD or high performance liquid chromatography with UV detection are employed for the analysis of these insecticides.

1. Einleitung

Synthetische Pyrethroide sind insektizide Wirksubstanzen, deren chemische Struktur sich von den natürlichen Pyrethrinen ableiten lässt. Bereits 1924 begannen *Staudinger* und *Ruzicka* [1] den Pyrethrinen analoge, einfachere Substanzen mit gleicher oder sogar verbesserter insektizider Wirkung zu synthetisieren.

Als erste synthetische Analoga der Pyrethrine wurden z.B. Allethrin, Tetramethrin und Resmethrin hergestellt. Diese zeigen aber eine ungenügende Photostabilität und sind somit in ihrer Wir-

kungsdauer begrenzt (Kurzzeitpyrethroide). Die weitere Entwicklung führte zu lichtstabileren Verbindungen, wie sie heute häufig in Produkten des Material- oder Pflanzenschutzes angetroffen werden. Vertreter dieser Langzeitpyrethroide sind Permethrin, Cypermethrin und Deltamethrin.

2. Einsatzgebiete

Die vielfältige Verwendung pyrethroider Wirkstoffe weist auf eine grosse Verbreitung hin. Eingesetzt werden sie als

- Pflanzen- und Vorratsschuttmittel
- Holzschuttmittel
- Entwesungs- und Hygienemittel
- Abwehrmittel (Repellentien)
- Textilschuttmittel
- Tierarzneimittel (Antiparasitika)

3. Ausgewählte Eigenschaften häufig eingesetzter Langzeitpyrethroide

3.1. Struktur und insektizide Wirkung (Fig. 1)

Durch mehrere optisch aktive Zentren resultieren verschiedene Isomere, welche in der Regel als Mischung die Wirkkomponente einer Formulierung darstellen. Betrachtet man die insektizide Wirkung der einzelnen Isomere, so unterscheidet sich diese in hohem Mass.

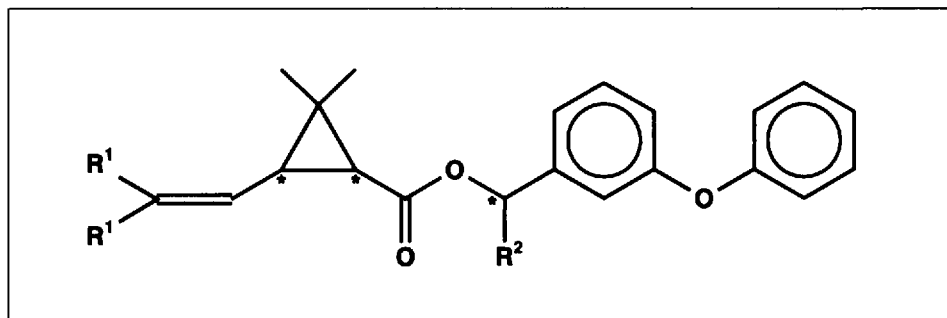


Fig. 1. Struktur häufig eingesetzter Langzeitpyrethroide
 Permethrin R¹ = Cl R² = H
 Cypermethrin R¹ = Cl R² = CN
 Deltamethrin R¹ = Br R² = CN

*Korrespondenz: S. Rezzonico
 Eidgenössische Materialprüfungs- und
 Forschungsanstalt
 Unterstrasse 11
 CH-9001 St. Gallen