

dbv-Kommission Bestandserhaltung

Information zum Umgang mit potentiell gesundheitsschädigenden Pigmentbestandteilen an historischen Bibliotheksbeständen (hier: arsenhaltige Pigmente)

Stand: Dezember 2023

Diese Handreichung stellt Informationen zu der Thematik arsenhaltiger Pigmente an Büchern zur Verfügung. Sie erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit und ist kein allgemeingültiger Handlungsleitfaden. Jede Einrichtung ist gehalten, eine eigenständige Gefährdungsbeurteilung auf Basis der individuell vorhandenen Bestände und deren Nutzungsszenarien zu erarbeiten.

Einleitung ¹

Es ist bekannt, dass in vergangenen Jahrhunderten in der Buchherstellung Farben mit teilweise toxischen bzw. gesundheitsschädlichen Substanzen verwendet wurden. Im 19. Jahrhundert wurde vor allem Schweinfurter Grün (Kupfer(II)-acetat-arsenat(III)², auch Pariser Grün oder Emerald Green) industriell hergestellt und unter anderem für Buchmaterialien eingesetzt. Hierbei handelt es sich um ein intensiv grünes, lichtechtes Pigment, das aus einer Kupfer-Arsen-Verbindung mit dem Anion der Essigsäure künstlich hergestellt wird und auch Bestandteil von blauen Farben sein kann. Hauptsächlich verwendet wurde das Pigment im Zeitraum von 1800 bis 1900. Trotz Verboten aufgrund seiner Gesundheitsschädlichkeit in den Jahren 1878 und 1887 wurde Schweinfurter Grün auf dem Gebiet der heutigen Bundesrepublik Deutschland bis 1930 produziert. Ein vergleichbarer, ebenfalls giftiger Farbstoff ist Scheeles Grün (Kupfer(II)-arsenat(III)). Diese Pigmente können sich unter anderem auf Einbänden, Buchschnitten, Spiegeln, Vorsätzen, Titel- und Signaturschildern, Marmorpapieren, Lieferungsumschlägen von Zeitschriften sowie in Druck- oder Handkolorierungen von Illustrationen finden.

Bei Bänden des 16. bis 18. Jahrhunderts kann hingegen das sogenannte Auripigment (Arsen(III)-sulfid) vorkommen. Dies ist ein Arsen-Schwefel-Mineral von gelber bis gelboranger Farbe. Die Nutzung von Auripigment als Farbe ist bereits seit 1.500 v. Chr. bekannt. Im Mittelalter wurde Auripigment für Buchmalereien und Buchschnitte eingesetzt, für Buchschnitte war es vom 16. bis Ende des 18. Jahrhunderts in Verwendung. Dokumentiert ist zudem die Nutzung auf Pergamenteinbänden des 16. Jahrhunderts, bei denen durch die Mischung mit Blaupigmenten ein dunkelgrüner Farbton erzeugt wurde. Endgültig verdrängt wurde es erst durch die Entdeckung ungiftiger Gelbpigmente im 19. Jahrhundert

Auf Auripigment weisen graugrün oder gelborange gefärbte, nicht leuchtende Schnitte, die auch schlammig oder schmutzig aussehen können. Ein Merkmal für die Identifizierung ist die

¹ Diese Information entstand in Zusammenarbeit mit Andrea Pataki-Hundt und Juliana Wetten (TH Köln), Michael Herkenhoff und Daniel Presslmayr (ULB Bonn) und Jessica Bruns (UB Kiel), denen die dbv-Kommission Bestandserhaltung herzlich dankt. Alle Links in dieser Handreichung wurden zuletzt abgerufen am 28.11.2023.

² Zu den genannten chemischen Stoffen siehe Falbe, Jürgen; Regitz, Manfred: Römpp Chemie Lexikon, Bd. 5, Stuttgart/New York ⁹1992, S. 256 und S. 4076 sowie ebd., Bd. 3, Stuttgart/New York ⁹1990, S. 2408 f.

Farbigkeit des Unterschnitts, da die Farbe auf den anderen Schnitten ausgebleichen sein kann. Die Veränderung des Farbtons bewirkt jedoch keine Veränderung der Substanzeigenschaften. Letztlich gibt aber die Farbigkeit allein keine endgültige Sicherheit.

An mehreren Einrichtungen gibt es derzeit Aktivitäten und Forschungen zu diesem Thema: Mit Unterstützung der Koordinierungsstelle für die Erhaltung des schriftlichen Kulturguts (KEK) wurden 2020/21 in einem Projekt der Universitäts- und Landesbibliothek (ULB) Bonn und des Instituts für Restaurierungs- und Konservierungswissenschaft der Technischen Hochschule (TH) Köln (CICS – Cologne Institute of Conservation Sciences) 300 Bände der UB Bonn überwiegend aus der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts untersucht, die grüne Farbe aufweisen. Bei 57 % dieser Bände wurden Arsenverbindungen gefunden.³ Die Universitätsbibliothek (UB) Kiel arbeitet derzeit an einer Testung ihrer entsprechenden Bestände, die weitere Erkenntnisse liefern wird.⁴

Gefährdungsbeurteilung

Grundlagen für den Umgang mit arsenbelasteten Beständen sind das Arbeitsschutzgesetz (ArbSchG), die Gefahrstoffverordnung (GefStoffV), die Technische Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 561 „Tätigkeiten mit krebserzeugenden Metallen und ihren Verbindungen“ sowie die TRGS 910 „Risikobezogenes Maßnahmenkonzept für Tätigkeiten mit krebserzeugenden Gefahrstoffen“, und die dazugehörige ERB (Exposition-Risiko-Beziehung) zu Arsenverbindungen. Die TRGS lassen sich über folgenden Link downloaden: https://www.baua.de/DE/Angebote/Regelwerk/Regelwerk_node.html

Sind potentiell belastete Bestände in der Sammlung, gilt es zunächst, eine auf die Einrichtung und Sammlung bezogene individuelle Gefährdungsbeurteilung durchzuführen, um dann geeignete Maßnahmen abzuleiten. Diese wird in der Regel in Zusammenarbeit mit der Fachkraft für Arbeitssicherheit und dem/der Betriebsarzt/ärztin erarbeitet. §6 und Folgende der Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) sehen vor, dass selbige individuell auf den Arbeitsplatz bezogen durchzuführen ist. Eine sehr gute Hilfestellung zur Erarbeitung der Gefährdungsbeurteilung bietet u.a. die Publikation „Handreichung zum Umgang mit kontaminiertem Sammlungsgut“.⁵

Nach aktuellen Erkenntnissen sind arsenhaltige Pigmente an Einbänden, an Buchschnitten usw. nachgewiesen worden. Allerdings gibt es kaum Aussagen zur Art der vorhandenen Arsenverbindungen sowie zu möglichen Konzentrationen auf einem einzelnen Objekt und in dessen Umgebung. Bei der Einschätzung einer potentiellen Gesundheitsgefährdung ist vor allem zu unterscheiden, in welcher Form die Farbpigmente vorliegen, d.h. ob sie in loser, pudriger Form vorhanden sind oder in gebundener Form. Ebenfalls ist es entscheidend, welche Arbeiten an einem Objekt in welcher Dauer vorgenommen werden. Somit macht es einen Unterschied, ob konservatorisch-restauratorische Eingriffe mit einer längeren Expositionsdauer und potentieller Staubaufwirbelung (z.B. bei mechanischen Trockenreinigungs- oder Konsolidierungsarbeiten) an einem Objekt mit arsenhaltigen

³Siehe <https://www.kek-spk.de/projekt/arsenbelastete-einbaende-wieder-nutzbar-gemacht> (siehe dort auch weitere Verlinkungen zu den genannten Forschungs- und Studienprojekten der TH Köln).

⁴ Vgl. Bruns, Jessica; Helmkamp, Kerstin; Sindt, Ruth: Der Umgang mit potentiell arsenbelasteten Bibliotheksbeständen an der Universitätsbibliothek Kiel – ein Werkstattbericht, <https://doi.org/10.1515/bd-2023-0068>.

⁵ Spiegel, Elise; Deering, Katharina, Quaisser, Christiane; Böhm, Susann, et al. (Hg.): Handreichung zum Umgang mit kontaminiertem Sammlungsgut, München 2019

Pigmenten vorgenommen werden oder ob es beispielsweise lediglich bewegt wird und ob bei der Handhabung Arbeitsschutzvorrichtungen/-maßnahmen wie z.B. das Arbeiten unter einer Sicherheitswerkbank oder die Benutzung eines Museumsstaubsaugers mit entsprechendem Filter (Hepa/Ulpa) möglich sind.

Untersuchungsmöglichkeiten

Im Folgenden werden unterschiedliche Untersuchungsmöglichkeiten vorgestellt. Alle vorgestellten Analysemöglichkeiten geben lediglich Aufschluss darüber, ob arsenhaltige Verbindungen vorliegen oder nicht. Sie geben keine Auskunft darüber, wieviel belastetes Pigment bei einer Benutzung freigesetzt wird. Die Untersuchungen dürfen grundsätzlich nur von geschultem Fachpersonal durchgeführt werden, da die Durchführung der Untersuchungen und die Bewertung der Ergebnisse entsprechende Fachkenntnisse voraussetzt. Jede Einrichtung muss individuell abwägen, ob eine Analyse als sinnvoll erachtet wird (Abwägung Kosten/Nutzen-Verhältnis). Die Zusammenstellung erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit:

- Röntgenfluoreszenzanalyse (mobile Geräte oder Mikroskop): mittels der Analyse kann Arsen zerstörungsfrei detektiert werden
- nasschemischer Nachweis mit Mikroproben: kommerzielle Testkits; Nachweis durch chemischen Farbumschlag; ACHTUNG: die Abfallprodukte des Tests sind toxisch und müssen gesondert entsorgt werden; Probenentnahme, nicht zerstörungsfrei
- Mikroskopische Untersuchung: Untersuchung der Probe mittels Polarisationsmikroskop; Probenentnahme, nicht zerstörungsfrei. Auf diese Weise kann nur Auripigment detektiert werden

Sollen Rückschlüsse auf eine potentielle Belastung der Bibliotheksbestände gezogen werden, muss die Testung von Beständen / Probenentnahme an Arbeitsplätzen o.ä. in der Form durchgeführt werden, sodass ausgeschlossen werden kann, dass eine ggf. gemessene Arsenbelastung nicht durch andere Quellen verursacht wird (z.B. Baustaub, arsenhaltige Nahrungsmittel usw.). Gleiches gilt für Messungen der Luftqualität. Die Website des Umweltbundesamtes gibt Aufschluss über weitere potentielle Arsenquellen, die im Zusammenhang von Messungen mitgedacht werden müssen:

https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1410/publikationen/2017-12-14_texte_113-2017_arsen-in-abfaellen.pdf

Mögliche Maßnahmen

Leider geben Farben keine unmittelbare Auskunft darüber, ob Bände arsenhaltige Pigmente enthalten oder nicht. Denn wie oben dargestellt, können nicht nur grüne Farbtöne betroffen sein, sondern auch weitere Farben. Daher ist die alleinige Beurteilung des Vorhandenseins von arsenhaltigen Pigmenten anhand des optischen Eindrucks kein geeignetes Vorgehen bzw. kann höchstens einen Hinweis auf eine mögliche Belastung sein, sofern ein Band außerdem aus den oben genannten Zeitabschnitten stammt. Allerdings ist selbst in diesem

Fall nicht gesichert, dass wirklich arsenhaltige Pigmente vorhanden sind, sodass auf diesem Wege nur eine Annäherung an die Thematik stattfinden kann.

Wenn möglich, sollten unbedingt Restaurator*innen zur Einschätzung des weiteren Umgangs mit den Medienwerken herangezogen werden. Diese Fachleute können vor allem entscheiden, welche weiteren Maßnahmen an den Objekten selbst getroffen werden können (z.B. das Absaugen der Objekte oder die Konsolidierung der Pigmentschichten, ggf. als Voraussetzung für eine weitere Benutzung). In jedem Fall sollte hier zwischen abpudernden/losen Bestandteilen und sich nicht lösenden Partikeln unterschieden werden, da in erstem Fall eine erhöhte Gefährdung vorhanden sein kann (immer in Relation zu den auszuführenden Arbeiten und dem Vorhandensein von Schutzmaßnahmen).

Bei der Handhabung von potentiell arsenbelasteten Bänden sind in jedem Fall die grundlegenden Hygienemaßnahmen einzuhalten (z.B. Händewaschen nach Benutzung, Reinigung von Oberflächen). Grundsätzlich muss bei den Arbeiten darauf geachtet werden, dass keine Kontamination über die Schleimhäute erfolgt (z.B. mit den Händen ins Gesicht fassen). Die Verwendung von Schutzkleidung ist insofern anzuraten (z.B. Kittel, Handschuhe und Mundschutz). Welche Arten der persönlichen Schutzausrüstung in welcher Form zu verwenden sind, hängt allerdings stark von den am Bestand auszuführenden Arbeiten (z.B. Katalogisierung, Digitalisierung, Transporte, Verlagerung im Magazin, Benutzung im Lesesaal) sowie der möglichen Exposition ab und kann nur auf Grundlage der Gefährdungsbeurteilung durch Fachleute für Arbeitssicherheit entschieden werden (s.o.). Bei den einzuleitenden Maßnahmen muss weiter unterschieden werden, ob es um die Bearbeitung von Einzelobjekten oder geringen Mengen oder um größere Bestände geht.

Ob Umlagerung und Separierung von potentiell betroffenen Bänden oder ganzen Bestandsgruppen sinnvoll sind, ist eine individuelle Entscheidung der Einrichtung. Dabei ist aber zu bedenken, dass in einem solchen Falle eine Akkumulation von Schadstoffen an einem bestimmten Ort möglicherweise erst erzeugt wird, so dass dies für Räumlichkeiten ohne geeignete Filteranlagen nicht in Frage kommt, auch wenn Arsen nicht ausdampft. Auch hier gilt es, Aufwand, Nutzen und potentiell Risiko gegeneinander abzuwägen. An dieser Stelle sei zudem nochmals betont, dass nach aktuellem Sachstand nicht bekannt ist, in welcher Konzentration arsenbelastete Pigmente bzw. lose Pigmentauflagen von Buchbeständen überhaupt abgegeben werden, da dies durch unterschiedliche Pigmentzusammensetzungen schwer einzuschätzen ist und stark von der Art der Handhabung eines Objekts abhängig ist, welche in Kombination mit der Expositionsdauer wiederum großen Einfluss auf die Einschätzung einer potentiellen Gesundheitsgefährdung hat. Alternativ zur Umlagerung von Beständen kann durch eine Verpackung und Kennzeichnung potentiell betroffener Objekte sowohl eine mögliche Kontamination nebenstehender Objekte durch lose Pigmente vermieden als auch auf notwendige Schutzmaßnahmen im Umgang mit dem Objekt hingewiesen werden (z.B. als Information für Magazinmitarbeitende). Solche Bände sollten in Seidenpapier, Jurismappen oder in vollständig geschlossene Kassetten aus säurefreiem Archivkarton verpackt werden. Eine Verpackung in Folie ist nicht ratsam, da dadurch nicht nur möglicherweise ein Mikroklima innerhalb der Verpackung erzeugt wird, sondern außerdem Pigmente durch elektrostatische Aufladung weiter gelöst werden können.

Bei Einhaltung der oben beschriebenen gebotenen Hygiene- und Schutzmaßnahmen sowie einer angemessenen Aufmerksamkeit in Bezug auf die auszuführenden Arbeiten oder die Form der Benutzung kann das potentielle Gefährdungsrisiko deutlich gesenkt werden.

Literatur

Bruns, Jessica; Helmkamp, Kerstin; Sindt, Ruth: Der Umgang mit potentiell arsenbelasteten Bibliotheksbeständen an der Universitätsbibliothek Kiel – ein Werkstattbericht. In: Bibliotheksdienst 57 (2023), S. 487-502.
<https://doi.org/10.1515/bd-2023-0068>

Delbey, Thomas; Holck, Jakob Povl; Jørgensen, Bjarke et al.: Poisonous books: analyses of four sixteenth and seventeenth century book bindings covered with arsenic rich green paint. In: Heritage Science 7, 91 (2019).
<https://doi.org/10.1186/s40494-019-0334-2>

Eastaugh, Nicholas; Walsh, Valentine; Chaplin, Tracey; Siddall, Ruth: The pigment compendium. Optical microscopy of historical pigments, Amsterdam/London 2004.

Falbe, Jürgen; Regitz, Manfred: Römpp Chemie Lexikon, Bd. 3, Stuttgart/New York 1990.

Falbe, Jürgen; Regitz, Manfred: Römpp Chemie Lexikon, Bd. 5, Stuttgart/New York 1992.

Herm, Christoph: Emerald Green versus Scheele's Green: Evidence and Occurrence. In: Acta Artis Academica 2020. The Colour Theme. Proceedings of the 7th Interdisciplinary ALMA Conference 2019, Prag 2020, S. 189–202.

Marrder, Carina: Schweinfurter Grün. Teil 1: Geschichte eines künstlichen Farbpigments. In: Restauro 110 (2004), S. 326–331.

Marrder, Carina: Schweinfurter Grün. Teil 2: Eigenschaften, naturwissenschaftliche Untersuchungen. In: Restauro 110 (2004), S. 543–547.

Rötter, Carolin: Auripigment. Genauere Betrachtung eines historischen Farbmittels. In: Restauro 109 (2003), S. 408–413.

Spiegel, Elise; Deering, Katharina; Quaisser, Christiane; Böhm, Susann, et al. (Hg.): Handreichung zum Umgang mit kontaminiertem Sammlungsgut, München 2019

Tedone, Melissa; Grayburn, Rosie: Arsenic and Old Bookcloth. Identification and Safer Use of Emerald Green Victorian-Era Cloth Case Bindings. In: Journal of the American Institute for Conservation 62 (2022), S. 1-12.
<https://doi.org/10.1080/01971360.2022.2031457>

Werner, S.; Nies, E.; Peters, S. et al.: Arsenhaltige Farben am Kulturerbe: Schweinfurter Grün in historischer Wandgestaltung. In: Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft 79 (2019), S. 57-66.
https://www.dguv.de/medien/ifa/de/pub/grl/pdf/2019_017.pdf

Gesetzliche Vorgaben

Arbeitsschutzgesetz (ArbSchG) – Gesetz über die Durchführung von Maßnahmen des Arbeitsschutzes zur Verbesserung der Sicherheit und des Gesundheitsschutzes der Beschäftigten bei der Arbeit

<https://www.gesetze-im-internet.de/arbschg/index.html>

Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) – Verordnung zum Schutz vor Gefahrstoffen

https://www.gesetze-im-internet.de/gefstoffv_2010/index.html

Grenzwerteliste 2022 - Sicherheit und Gesundheitsschutz am Arbeitsplatz (IFA Report 1/2022). Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung

<https://publikationen.dguv.de/widgets/pdf/download/article/4554>

TRGS 561 „Tätigkeiten mit krebserzeugenden Metallen und ihren Verbindungen“;

<https://www.baua.de/DE/Angebote/Regelwerk/TRGS/TRGS-561.html>

TRGS 910 „Risikobezogenes Maßnahmenkonzept für Tätigkeiten mit krebserzeugenden Gefahrstoffen“, inklusive ERB (Exposition-Risiko-Beziehung) zu Arsenverbindungen,

<https://www.baua.de/DE/Angebote/Regelwerk/TRGS/TRGS-910.html>