

秦俑遗址霉害调查及防霉剂对比研究

摘要

本文报告了秦始皇兵马俑遗址霉害防治研究之前期调查研究及防霉剂对比研究部分的结果。首先对秦俑二号坑霉害原因进行了调查分析；对坑内活动的霉菌种群进行了调查，分离鉴定出霉菌 48 种；确定了其中相对生物含量较高、生长活性较强以及可能产生有机酸或其它有害代谢产物的霉菌 24 种作为受试菌种。通过对国内外防霉剂资料信息的调研，预选了符合文物保护要求的防霉剂 6 种。用这些防霉剂对前述 24 种受试霉菌进行了对比实验，筛选出了适用的防霉剂 4 种。为治理秦俑遗址的霉害，提供了科学依据。霉害是许多文物、遗址损毁的主要因素之一。在已发掘的秦俑一、二、三号坑内均有不同程度的霉害。其中尤以正在发掘的二号坑霉菌活动非常活跃、霉害最为严重。为了有效地抑制霉菌对秦俑遗址的危害，我们重点对秦俑二号坑的霉害现状以及形成原因进行了全面调查，对不得不采用的防霉剂方法进行了防霉剂的对比实验，在此基础上有针对性地采取了综合性的措施，有效地治理了坑内霉害。下面将着重介绍霉害现状调查及防霉剂的对比实验研究及结果。

1. 霉害现状

秦俑二号坑于 1994 年开始挖掘，春末夏初，随着气温升高，坑内开始长霉（彩图 XX, 1）。坑壁、地面及俑身表面，出现了肉眼可见的霉斑，外形大小在 0.1-1 厘米之间，形态、颜色各异，以灰白色为主，夹杂有黑、绿、黄色等霉斑（彩图 XX, 3, 4）。这些霉斑逐渐连接成片，坑内宛如结霜一般，多时面积可达两千多平方米（图 1）。有些地方还长出了蘑菇（图 2）。每次清扫后不久又长成一层，根据 6-7 月份的观察，其生长周期为 3-5 天。成熟之后在生长表面留下不同色斑，随后又会有新的一层霉迹出现、生长。二号坑大厅内弥漫着浓浓的霉味。

Abb. 1. Schimmelwachstum auf den Erdstegen und an der Wand eines Laufsteges (Zugang für die Archäologen); Grube 2, T17, Bereich D, 09. 12. 1994

Fig. 1. Fungal growth on the partition walls and on the wall of a walking path (access to the pit for the archaeologists); pit no. 2, T17, area D, Dec. 09, 1994

图 1. 一过道（仅供考古学家出入）壁上的霉害；二号坑，T17，D 区，1994 年 12 月 9 日



Untersuchungen zum Schimmelbefall in den Gruben der Terrakottaarmee des Qin Shihuang

Zur Wirksamkeit verschiedener Biozide

Investigations on Microbial Activity in the Pits of the Terracotta Army of Qin Shihuang

On the Effectiveness of Various Biocides

Einleitung

Schimmel ist einer der wesentlichen Faktoren für die Schädigung und Zerstörung vieler Kulturgüter und Monumente. In den bereits ausgegrabenen Bereichen der Gruben 1, 2 und 3 ist Schimmelbefall in unterschiedlichem Ausmaß aufgetreten. Die Situation in Grube 2, die zur Zeit ausgegraben wird, ist dabei am schlimmsten. Dort wachsen die Schimmelpilze äußerst aktiv. Um den Schimmelbefall in den Gruben der Terrakottaarmee effektiv unter Kontrolle zu bringen, haben wir den gegenwärtigen Schimmelbefall in der Grube 2 und dessen Ursachen umfassend untersucht. Die Biozide, die hier zum Einsatz kommen müssen, wurden im einzelnen getestet und miteinander verglichen. Daraus wurde ein Konzept für die umfangreiche Schimmelbekämpfung entwickelt, mit deren Hilfe der Schimmelbefall in der Grube 2 effektiv eingedämmt werden konnte. An dieser Stelle sollen vor allem die Untersuchung des aktuellen Schimmelbefalls und die Tests der verschiedenen Biozide vorgestellt werden.

Insgesamt wurden 48 verschiedene Arten von Schimmelpilzen festgestellt. Für weitere Untersuchungen wurden davon 24 Arten ausgesucht, die in relativ hohen Konzentrationen auftreten, aktiv wachsen und unter Umständen organische Säure oder andere schädliche Metabolite bilden können. Nach Studien chinesischer und ausländischer Literatur über die Bekämpfung von Schimmelbefall wurden zunächst sechs Biozide ausgewählt, die die Forderungen des Denkmalschutzes erfüllen. Ihre Wirkung auf die oben genannten 24 Schimmelarten wurde getestet und verglichen. Auf dieser Basis wurden vier brauchbare Biozide ausgewählt, was eine Grundlage für die Bekämpfung des Schimmelbefalls in den Gruben der Terrakottaarmee des Qin Shihuang liefert.

Aktueller Schimmelbefall

Im Jahr 1994 wurde Grube 2 ausgegraben. Ende Frühling/Anfang Sommer begann mit steigenden Temperaturen ein sichtbares Schimmelwachstum in der Grube (Farbtaf. XX, 1). Auf den Oberflächen der Erdstege, des Ziegelbodens und den freigelegten Tonsoldaten zeigt sich der Schimmelbefall in Form von Flecken verschiedener Form und Farbe mit einem Durchmesser von 0,1 bis 1 cm. Die meisten dieser Flecken sind grau und weiß, gemischt mit schwarzen, grünen und gelben Schimmelpilzen (Farbtaf. XX, 3, 4). Diese Schimmelflecken wachsen und bilden allmählich Flächen; es sieht aus, als ob die Grube mit Reif bedeckt wäre (Abb. 1). Im schlimmsten Fall dehnte sich die befallene Fläche über 2 000 m² aus. An manchen Stellen wachsen sogar Ständerpilze (Basidiomyceten, Abb. 2).

Introduction

Fungi are one of the major factors responsible for the damage and deterioration of many historic and artistic works and monuments. In the excavated sectors of the pits no. 1, 2, and 3 microbial contaminations have appeared with varying dimensions. The current state of pit no. 2, undergoing excavation, is very serious. Here the fungi are growing at a very rapid pace. In order to effectively control the microbial contamination in the pits of the terracotta army, its causes were examined extensively in pit no. 2. The chosen biocides were tested and compared with each other. According to the results obtained from these tests, a concept was developed for the extensive treatment of the microbial contamination. Due to this treatment, the fungi activity in pit no. 2 could be restrained effectively. In this article the examination of the current microbial contamination, and the tests carried out with various biocides, will be explained.

Altogether 48 different species of fungi were identified. For further investigations a group of 24 fungi species were selected. They appear in relatively high concentrations, grow actively, and can under certain circumstances develop organic acids or other damaging metabolites. After studying Chinese and foreign literature on the treatment of microbial contamination, six biocides that met the requirements for monumental care were chosen. Their effect on the 24 fungi species mentioned above were tested and compared. The results led to the selection of four useful biocides. They serve as a guideline for the treatment of the microbial contamination in the pits of the terracotta army of Qin Shihuang.

Current microbial contamination

Pit no. 2 was excavated in 1994. Due to increasing temperatures at the end of spring/beginning of summer, a clearly visible fungal growth began in the pit (col. pl. XX, 1). The microbial contamination had developed as spots with different shapes and colours on the surfaces of the partition walls, the brick floor and the excavated terracotta soldiers. The spots were between 0,1 and 1 cm in diameter. Most of these spots are grey and white mixed with black, green, and yellow fungi (col. pl. XX, 3, 4). These fungi spots grow and develop gradually into larger areas making the pit look as if it was covered with frost (fig. 1). In the worst case of microbial contamination the surface area exceeded 2000 m². In some spots even mushrooms (basidiomycetes) are growing (fig. 2).

After the removal of the fungi, a new mould layer began to develop once again. According to observations in June and July,

二号内霉菌的大面积繁殖造成了以下诸多危害:

- I. 直接影响了文物遗址的参观观瞻。
- II. 使得俑身及坑内的各种考古学迹象变得模糊不清。
- III. 霉菌生长的菌丝体及枯死后留下的色斑污染了文物遗迹, 尤其对陶俑、彩绘影响更大。
- IV. 霉菌生长的分泌代谢物会对文物遗迹造成危害。霉害现状见后附照片。

2. 霉害形成原因

为了摸清秦俑二号坑霉菌大面积快速生长的原因, 以便有针对性地采取防治措施, 我们对该坑展厅内空气温、湿度, 坑内土壤含水量、酸碱度以及有机质含量, 菌种来源等理化指标进行了大量的测试调查工作。结论为:

1. 二号坑内空气温、湿度非常适于霉菌生长

该坑自发掘开始九个月的监测资料表明: 相对湿度为 52% - 98% (RH), 日均大多在 80% (RH) 以上, 高于 70% (RH) 的有 250 多天, 高于 80% 的有 170 多天。温度随季节变化较大, 但日变化却很小, 日温差一般都在 2° C 以内; 气温高于 20° C 的有 110 多天, 高于 25° C 有 60 多天。真菌生长的适宜条件为: 气温 20-30° C, 相对湿度 (RH) 60% 以上。最佳条件为 25-30° C, (RH) 80% 以上。¹ 因而, 由前述二号坑的温、湿度状况不难看出, 二号展坑内的空气温、湿度条件非常有利于真菌微生物生长。

2. 土壤水份含量的情况适于霉菌生长

俑坑中不同质地、不同密度的土的含水率为: 18.2-21.1%, 含水饱和度 (土壤实际含水量与饱和含水量之比) 为: 54.2-78%。一般土壤微生物生长的最适宜条件为: 含水饱和度在 60-80% 之间。² 所以, 二号坑的遗迹表面适宜微生物的大量快速生长。

3. 土壤酸度 (PH 值) 适于霉菌生长

对坑内不同种类的土质的 PH 值进行了测试, 二号坑土质的 PH 值在 6.2-6.7 之间, 绝大多数为 6.2-6.4 (PH), 呈弱酸性质。

土壤中的微生物群落高度依赖于土壤的 PH 值, 弱酸性介质中霉菌的丰度最大。霉菌的最佳生长酸度范围为 PH = 4.5-6.5。³ 二号坑及地面表层的 PH 值, 有利于霉菌生长。

4. 霉菌生长的富营养区

二号坑内的有机物质主要来源于原构筑时大量使用棚木等木质材料, 所用的木材最保守的估算也在 1000 立方米以上, 因此, 在棚木朽迹层以



Abb. 2. Ständerpilze (Basidiomyceten) an einer Zugangsrampe; Grube 2, T16, 04. 04. 1995

Fig. 2. Mushrooms (basidiomycetes) growing inside one of the ramps; pit no. 2, T16, April 04, 1995

图 2. 入坑坡道上的蘑菇 (Basidiomyceten), 二号坑, T16, 1995 年 4 月 4 日

1 Wei shengwu xu 1979.

2 CHEN/LI 1979.

*

1 Wei shengwu xu 1979.

2 CHEN/LI 1979.

*

1 《微生物学》, 武汉大学、复旦大学生物系合编, 高教出版社, 1979 年版。

2 《土壤微生物学》, 陈华癸、李阜棣等编, 上海科技出版社, 1979 年版。

3 同上。

Jeweils kurz nach der Entfernung des Schimmels bildet sich bereits wieder eine neue Schimmelschicht. Nach Beobachtungen im Juni und Juli beträgt die Wachstumsperiode drei bis fünf Tage. Nach dem Abtrocknen des Schimmelbefalls bleiben gefärbte Flecken auf den Oberflächen zurück. Auf diesen ist nach kurzer Zeit erneut ein Schimmelbefall zu beobachten. In der Halle der Grube 2 herrscht ein starker Geruch nach Schimmel.

Der großflächige Schimmelbefall in der Grube 2 hat folgende Schäden verursacht:

1. Das Aussehen der Erdoberflächen und der Ausgrabungsfunde wird beeinträchtigt.
2. Der Pilzbefall verunklart archäologische Feinstrukturen der Erdoberflächen.
3. Das Pilzmycel und die nach deren Austrocknung zurückbleibenden farbigen Flecken verschmutzen die Oberflächen. Die Terrakottafiguren und deren Farbfassung sind dabei besonders gefährdet.
4. Von den Schimmelpilzen abgesonderte Metabolite können sowohl die Erdstrukturen als auch die Ausgrabungsgegenstände korrosiv schädigen.

Ursachen des Schimmelbefalls

Für die Entwicklung entsprechender Bekämpfungsmaßnahmen wurden zuerst die Ursachen großflächigen Schimmelbefalls der Grube 2 untersucht. Dafür haben wir eine Reihe physikalischer und chemischer Faktoren untersucht. Temperatur und relative Luftfeuchte in der Halle wurden gemessen, der Wassergehalt, Säuregrad, Alkaligehalt und Gehalt an organischen Substanzen im Boden der Grube bestimmt sowie die Herkunft und Art des Schimmelbefalls erforscht. Dabei ergaben sich folgende Ergebnisse:

1. Temperatur und Feuchte in der Grube 2 sind äußerst günstig für das Wachstum von Schimmelpilzen. Die Aufzeichnung der Klimawerte aus den ersten Monaten seit Beginn der Ausgrabungen zeigt, daß die relative Feuchte (rF) insgesamt zwischen 52 %-98 % lag, im Durchschnitt meistens über 80 %. An mehr als 250 Tagen betrug sie über 70 % rF, an mehr als 170 Tagen über 80 %. Die Temperatur schwankte ziemlich stark in Abhängigkeit von den Jahreszeiten; die Tageschwankungen waren aber vergleichsweise gering, im allgemeinen innerhalb von 2° C. An mehr als 110 Tagen lag die Temperatur über 20° C, an mehr als 60 Tagen über 25° C.

Gute Wachstumsbedingungen für Schimmelpilze sind Temperaturen von 20-30° C und relative Luftfeuchten über 60 %, wobei die optimalen Bedingungen bei 25-30° C und einer relativen Feuchte über 80 % liegen.¹ Die oben genannten Temperaturen und Luftfeuchten, die in der Grube 2 gemessen wurden, lassen erkennen, daß die Bedingungen in der Grube 2 optimal für das Wachstum von Schimmelpilzen sind.

2. Der Wassergehalt des Bodens ist ebenfalls günstig für das Wachstum von Schimmel. Der Wassergehalt des Bodens mit unterschiedlichen Beschaffenheiten und Dichten in der Grube 2 beträgt 18,2-21,1 %, der Sättigungsgrad (das Verhältnis vom gemessenen Wassergehalt des Bodens zum maximalen Wassergehalt) beträgt damit 54,2-78 %. Die idealen Wachstumsbedingungen für normale Mikroorganismen im Boden sind ein Sättigungsgrad zwischen 60 und 80 %.² So sind die Bodenoberflächen in der Grube 2 günstig für ein schnelles, großflächiges Wachstum von Mikroorganismen.

the growth period lasted three to five days. After drying of the microbial contamination, coloured spots remained on the surface. Shortly afterwards, a new microbial contamination was again observed on these spots. A strong smell of fungi dominates the hall of pit no. 2.

The microbial contamination, which covers a large surface area caused the following damages:

1. The appearance of the soil surface and the excavated objects has been altered.
2. The microbial contamination visually disturbs structure surfaces of archaeological importance.
3. The mycel and the coloured spots remaining have soiled the surface. The terracotta sculptures and their polychromy are especially jeopardised.
4. The secreted metabolites from the fungi are able to damage ground structures as well as excavated objects through corrosion.

Causes for the microbial contamination

To develop appropriate treatments, the sources for the large-scale microbial contamination found in pit no. 2 were examined. A number of physical and chemical factors were investigated. In the hall, the temperature and relative humidity as well as the water content, acid level, and the content of alkaline and organic substances in the ground of the pit were measured. At the same time, the origin and type of microbial contamination were investigated. The following results were acquired:

1. Temperature and humidity in pit no. 2 are very favourable for the growth of fungi. The climate measurements in the first months since the beginning of the excavations show that the relative humidity (rh) ranged between 52 % and 98 %, and averaged over 80 %. In the course of more than 250 days it was above 70 %, and in more than 170 days it averaged more than 80 %. The temperature varied strongly depending on the season, whereas the fluctuations throughout the day were comparatively lower, differing within a 2° C range. In over 110 days, the temperature was above 20° C and in over 60 days, it was above 25° C.

Favourable growing conditions for fungi are temperatures ranging from 20° C to 30° C and a relative humidity of over 60 %, whereas the best conditions lie between 25° C and 30° C and the relative humidity reaching above 80 %.¹ The temperatures and humidity measured in pit no. 2 that were mentioned above, indicate that the conditions there are optimal for the growth of fungi.

2. The ground water content is also ideal for the growth of fungi. The water content of the ground with its differing composition and density in pit no. 2 ranges from 18,2-21,1 %. The saturation level (the proportion of water content measured in the ground to the maximum water content) ranges from 54,2-78 %. The ideal growing conditions for common microorganisms in the ground is a saturation level between 60 % and 80 %.² This means that the ground surfaces of pit no. 2 are favourable for a rapidly growing, large-scale microorganism contamination.
3. The acid level of the ground (pH level) is also favourable for the growth of fungi. This led to the measurement of the pH level in the pit's different soil types. The results show that the levels range from 6,2 and 6,7, but lie mostly between 6,2 and 6,4. The ground definitely shows an acidic character.

下砖铺层以上的土壤中含有大量的有机物；其次，二号坑原地表经济林植物发达的根系（见后附照片），也是坑中有机物的来源之一（图 3）。所以，二号坑是霉菌生长的富营养区和理想的场所。

5. 菌种来源

土壤中生长的微生物在整个土壤中不是均匀分布的，土壤真菌主要分布在土表层 10-30 厘米以上，30 厘米以下则较少（如表 1）。⁴

二号坑发掘之初使用机械一次性将约 50 厘米的表面耕土层全部取走，然后又不断下挖。我们发现：刚暴露的新土层表面立即用塑料薄膜覆盖，在春末及夏初可保持近两个月不长霉。因而，坑中原有菌种当不是造成霉菌大量快速生长的主要种源。

二号坑内不同断面、不同位置、不同季节的空气菌落采样结果（见表 2）表明：二号坑展厅内空气菌落总体处于较高水平，不同断面以一层平面（参观游客主要活动区）明显多于坑内和楼上通道。在已测定的三个季节中，以春季菌落数最高，秋季稍次（游客人数较多的两个季节），夏季最少。因此不难得出下述结论：引起二号坑内霉菌大量快速生长的菌种种源主要是空气带入和游人带入。这与我们以往在一、三号坑及室外测定结果一致。⁵

另外，我们在二号坑现场工作中还发现，发掘之初，坑中一些部位生霉先从有树根的部位发起，即使象前述用塑料膜遮盖后，有树根的地方也会很快生霉，并且树根多的部位蘑菇的生长也非常活跃。因而，植物根系也会带入真菌菌种，而且还是微生物生长的高营养区。

总之，造成俑坑内霉菌大量、快速生长的主要菌种来源是空气带入和游客带入；植物根系不但会带入菌种，而且其周围还是真菌生长的高营养区。

3. 霉害防治措施的选择

根据二号坑霉害原因的调查结果，要长期、根本防治霉害，当然是改善环境，降低空气温湿度，减低土质、陶质含水率。然而，对于面积约 8000 平方米，通风条件不是太好，内部又进行着大面积发掘的二号坑展厅来讲，采取各种改善环境的方法均不能很快奏效。另外，若环境变化过于剧烈，土遗迹失水过快，不利于发掘工作，还会造成土遗迹干裂，彩绘脱落等问题。因此，在不断改善环境的同时，还必须采取其它措施，如喷洒防霉剂等，才能有效地控制住霉害。那么，喷洒防霉剂作为主要措施之一，选择适宜的防霉剂则是非常重要的。

Tiefe von der Oberfläche [cm] depth from surface [cm] 离表面的深度 (厘米)	Anzahl der Schimmelpilze [cfv/g Boden] amount of fungi [cfv/g soil] 真菌 (个/克)
3-8	1.19×10^5
35-40	14 000
135-145	3 000

Tab. 1. Anzahl der Schimmelpilze in verschiedenen Bodentiefen
Tab. 1. Amount of fungi depending on the ground depth
表 1. 真菌数与地层深度的关系



Abb. 3. Reste von Baumwurzeln in der Erde; Grube 2, T17, Bereich A, 09.12.1994

Fig. 3. Roots from trees in the soil; pit no. 2, T17, area A; Dec. 09, 1994

图 3. 土壤中残留的树根；二号坑，T17，A 区，1994 年 12 月 9 日

3 CHEN/LI 1979.

4 Ebd.

5 Qinyong xiao qihou yanjiu baogao 1996; XIE/ZHOU U. A., 1991.

*

3 CHEN/LI 1979.

4 Ibid.

5 Qinyong xiao qihou yanjiu baogao 1996; XIE/ZHOU ET AL. 1991.

*

4 同上。

5 《秦俑小气候研究报告》，陕西省环保所与秦俑馆合作项目，1996 年；《秦俑三号坑防霉保护初探》，谢伟、周铁等，发表于 1991 年第五期《考古与文物》。

3. Der Säuregrad des Bodens (pH-Wert) ist ebenfalls günstig für das Wachstum von Schimmelpilzen. Der pH-Wert der verschiedenen Erdsorten in der Grube wurde untersucht. Er liegt zwischen 6,2-6,7, meist bei 6,2-6,4. Der Boden zeigt einen sauren Charakter.

Das Wachstum von Mikroorganismen ist sehr vom pH-Wert des Bodens abhängig. Saure Bedingungen sind für das Wachstum von Schimmel von Vorteil. Am günstigsten für das Wachstum sind dabei pH-Werte von 4,5-6,5.³ Der pH-Wert der Bodenoberfläche der Grube 2 begünstigt somit das Wachstum von Schimmelpilzen.

4. Nährstoffreiche Zone für das Wachstum der Schimmelpilze: Organische Substanzen in der Grube 2 stammen hauptsächlich von den Balken und Hölzern, die beim Bau der Gruben eingesetzt wurden. Die Gesamtmenge an Holz wird auf mindestens 1000 m³ geschätzt. Deshalb enthält der Boden große Mengen von organischen Substanzen in dem Bereich zwischen Balkendecke und Ziegelboden. Weiterhin bilden Wurzeln eine Quelle für organische Substanzen in der Grube, die von den Bäumen stammen, die früher in diesem Areal kultiviert wurden (Abb. 3). Dadurch ist die Grube 2 eine nährstoffreiche und ideale Zone für das Wachstum von Schimmelpilzen.

5. Ursprung des biologischen Befalls (Bakterien und Pilze): Die organischen Substanzen im Boden sind nicht gleichmäßig verteilt. Die Pilzsorten im Boden sind hauptsächlich in den oberen 10 bis 30 cm der Oberflächenschicht zu finden, während sie unter 30 cm selten erscheinen (Tab. 1).⁴

Zu Beginn der Ausgrabung in Grube 2 wurde in einem einzigen Arbeitsschritt eine 50 cm starke Schicht des oberflächlichen Ackerbodens abgetragen. Die Ausgrabung wurde anschließend fortgesetzt. Wir stellten fest, daß die frisch freigelegte Schicht Ende Frühling/Anfang Sommer gut zwei Monate schimmelfrei blieb, wenn die Oberfläche sofort mit der Plastikfolie zugedeckt wurde. Deswegen können die vor der Ausgrabung in der Grube vorhandenen Bakterien und Pilze nicht die hauptsächlichsten Verursacher des schnellen Wachstum von Schimmelpilzen sein.

Eine Probenahme der luftgetragenen Bakterien wurde auf unterschiedlichen Ebenen an Meßstellen verschiedener Himmelsrichtungen in der Grube 2 und zu verschiedenen Jahreszeiten durchgeführt. Die in der Tabelle 2 zusammengestellten Meßwerte zeigen deutlich, daß sich in der Ausstellungshalle der Grube 2 insgesamt relativ viel luftgetragene Bakterien befinden. Unter den verschiedenen Ebenen weist das Erdgeschoß (Hauptbereich der Besucher) deutlich mehr Bakterien auf als der tiefere Bereich in der Grube und der obere Umgang. Im Bezug auf die untersuchten Jahreszeiten läßt sich feststellen, daß im Frühling am meisten luftgetragene Bakterien gemessen wurden, im Herbst weniger und im Sommer am wenigsten. Herbst und Frühling sind die Jahreszeiten mit den höchsten Besucherzahlen. Daraus ergibt sich, daß die Bakterien möglicherweise einen Nährstoffbeitrag zum Wachstum des Schimmels in der Grube 2 leisten und hauptsächlich mit der Luft und von den Besuchern aus dem Außenbereich eingetragen werden. Dies bestätigt unser Ergebnis von Messungen, die früher in Grube 1 und 3 sowie im Außenbereich gemacht wurden.⁵

Weiterhin konnten wir zu Beginn der Ausgrabung feststellen, daß der Schimmelbefall an manchen Stellen zuerst dort entstand, wo Baumwurzeln waren. Auch wenn die Erde wie oben beschrieben mit Plastikfolie abgedeckt wurde, befielen Schimmelpilze rasch den Wurzelbereich. Dort wuchsen auch makroskopisch sichtbare Ständerpilze. Daher können die Wurzeln

The growth of microorganisms depends greatly on the ground's pH level. Acidic conditions are very advantageous for its growth. The best pH growth levels lie between 4,5 and 6,5.³ Consequently, the ground surface pH levels of pit no. 2 are favourable for fungal growth.

4. Nutrient-rich area for fungal growth: Organic substances in pit no. 2 originate mainly from beams and other wood used for the construction of the pits. The total amount of wood used is estimated at 1000 m³. This is the reason why the ground contains such large amounts of organic substances in the area between the beam ceiling and the brick ground. In addition, roots originating from trees cultivated in this area in earlier times are also sources for organic substances (fig. 3). Thus, pit no. 2 is a nutrient-rich and ideal habitat for the growth of fungi.

5. Origin of microbial contamination (bacteria and fungi): The organic substances in the ground are not spread out evenly. The fungi species in the ground are mainly situated in the upper 10 to 30 cm of the surface layer. They are rarely found below 30 cm (see tab. 1).⁴

When the excavations in pit no. 2 began, a soil layer (50 cm thick) was removed. Shortly afterwards the excavations were resumed. It was noticed that if the soil layer, freshly uncovered, was immediately spread over with a plastic sheet, the surface remained free of fungi contamination for at least 2 months. Therefore, the bacteria and fungi located in the pit before the excavation cannot be mainly responsible for the rapid growth of new fungi contamination.

Samples of airborne bacteria were taken throughout the year at different levels with measuring stations pointed in different directions in pit no. 2. The measurement results in tab. 2 clearly show that a relatively large amount of airborne bacteria is present in the exhibition hall of pit no. 2. From all levels in the hall, the ground level (main area for visitors) proved to be the most contaminated area in comparison to the pit itself and the upper level. The test also clearly showed that the most airborne bacteria were measured in spring. In autumn the amount decreased, and during the summer the number of bacteria sank to its lowest level. In autumn and spring the greatest number of visitors are registered. This could mean that the bacteria might contribute to the nutrients necessary to support fungi growth in pit no. 2. The bacteria was probably transported in by air and by visitors coming in from outside. This confirms the results of earlier measurements done in the pits no. 1 and 3, as well as outside.⁵

Likewise, at the beginning of the excavations it was found that microbial contamination had begun in some areas where tree roots used to be present. Even when the soil was protected with a plastic sheet, the microbial contamination of the tree roots occurred immediately. Even macroscopically visible mushrooms had grown here. That is why plant roots can also be the origin for fungi contamination. They are very nutrient-rich areas for microorganism growth.

Conclusion

The air and visitors are mainly responsible for the transport of microbial-organic substrates. These substrates support the rapid, immense growth rate of fungi in pit no. 2. The plant roots in the ground are able to transport bacteria and fungi since the surrounding area is very nutrient-rich.

4. 防霉剂的对比研究

4.1 确定受试菌种

4.1.1. 二号坑内霉菌类群的调查

为了掌握二号坑内霉菌的类群,以便有针对性地使用特效防霉剂,我们在1995年5月-1996年10月分春、夏、秋、冬四个不同季节,以秦俑馆二号坑展厅内不同断面的空气、不同区域的土壤和不同地点生有霉斑的俑体表面为对象多次采样分析,共获得霉菌纯培养432号,计125株,对其进行分离鉴定,共分离鉴定出霉菌48种。其中结合菌亚门6种,子囊菌亚门23种,半知菌亚门12种。

数理统计表明:青霉(*Penicillium*)、曲霉(*Aspergillus*)、根霉(*Rhizopus*)、木霉(*Trichoderma*)、头孢霉(*Cephalospor*)占整个种类的70%以上,无论从数量、种类上都最多。它们是俑坑内的主要霉菌种群。

4.1.2. 受试菌种

根据前项调查研究结果,我们选用了二号坑中生物含量较高的优势种群以及能产生毒害代谢产物的菌种24种,(见表3),作为防霉剂对比实验的受试菌种。

4.2. 防霉剂

4.2.1. 防霉剂的筛选

秦俑二号坑是一个现已处于展览厅内的大型文物遗址,开始发掘不久,采取了边发掘边展览的形式。二号坑展览大厅内既是正在进行着大规模发掘的考古工地,又是每天有众多观众参观、游览的场所。若在二号坑内施用化学药品防霉,所用防霉剂及其溶剂就必须满足下列要求:

1. 广谱、高效、长效。
2. 低毒、低刺激性。
3. 不影响文物、遗迹的质地和外观。
4. 不会对环境造成污染。

根据以上要求,我们查阅了大量的文献资料和国内外最新的防霉剂信息,预选出了TBZ、霉敌、W800、BCM等6种防霉剂,其基本性能见表4:

TBZ是一种高效、低毒、广谱的防霉剂,属咪唑类化合物,其耐热性为300°C,在酸、碱条件下不会分解,难溶于水,微溶于一些有机溶剂。最重要的是其杀菌范围很广,抑菌效果很好,日本井上微生物灾害研究所及美国努克研究所实验TBZ对多种微生物的

	Frühling Spring 春季	Sommer Summer 夏季	Herbst Autumn 秋季
in der Ausgrabung in the excavation area 坑内	76	60	90
Besichtigungsebene level of viewing 参观平面	132	90	104
Obergeschoß upper floor 楼上	78	67	76

Tab. 2. Zahl der luftgetragenen Bakterien in Grube 2 in verschiedenen Ebenen und Jahreszeiten (Durchschnitt der Anzahl/Behälter)
Tab. 2. Number of air carried bacteria in pit no. 2 on different levels in different seasons (average in number in container)

表2. 秦俑二号坑不同位置、不同季节霉菌菌落数(平均值:个/皿)

		% der Gesamtzahl % of total amount 占总株数 %
A. versicolor	杂色曲霉	4.8
A. oryzae	米曲霉	4.0
Cladosporium herbarum	腊叶芽枝霉	0.8
A. alternata	互隔交链孢霉	4.0
P. varioti	宛氏拟青霉	4.0
Trichoderma viride	绿色木霉	0.8
A. niger	黑曲霉	4.0
P. citrinum	桔青霉	0.8
A. glaucus	灰绿曲霉	3.2
A. flavus	黄曲霉	0.8
P. cyclopium	圆弧青霉	1.6
R. stolonifer	葡枝根霉	4.8
R. arrhizus	少根根霉	4.0
R. chinensis	华根霉	4.0
P. chrysogenum	产黄青霉	4.0
T. koningii	康宁木霉	5.6
G. roseum	粉红粘帚霉	2.4
F. moniliforme	串珠镰刀菌	0.8
S. chrysospermum	黄珠瘤孢菌	0.8
S. atra	黑葡萄穗霉	2.4
P. herguei	郝克青霉	3.2
C. acremonium	顶头孢霉	3.2
A. nidulans	构巢曲霉	0.8
F. camptoceras	弯角镰刀菌	0.8

Tab. 3. In Grube 2 nachgewiesene Schimmelpilzarten (alle giftig)
Tab. 3. Species of fungi determined in pit no. 2 (all are poisonous)
表3. 防霉剂对比试验所用24种二号坑有毒受试菌种

der Pflanzen ebenfalls Pilzbefall verursachen, sie sind ein sehr nährstoffreicher Bereich für das Wachstum von Mikroorganismen.

Schlußfolgerung

Die mikrobiell-organischen Substrate, die das schnelle, gewaltige Wachstum des Schimmelbefalls in der Grube 2 unterstützen, werden hauptsächlich mit der Luft und von Besuchern eingetragen; im Boden vorhandene Pflanzenwurzeln können Bakterien und Pilze hineinbringen, da der umgebende Bereich weiterhin eine sehr nährstoffreiche Zone ist.

Wahl der Maßnahmen zur Bekämpfung des Schimmelbefalls

Den Untersuchungsergebnissen zur Ursache des Schimmelbefalls in der Grube 2 zur Folge müssen die Bedingungen der Umgebung verbessert werden, d. h. die Temperatur und die Luftfeuchte sowie der Wassergehalt von Boden und Terrakotta müssen reduziert werden, wenn der Schimmelbefall langfristig und grundlegend bekämpft werden soll. Alle zur Verbesserung dieser Faktoren möglichen Maßnahmen können jedoch in absehbarer Zeit keine Erfolge bringen, da die Halle über der Grube eine Grundfläche von ca. 8 000 m² besitzt und besonders auch, da gegenwärtig Ausgrabungen in großem Umfang stattfinden. Eine zu radikale Entfeuchtung würde einen zu raschen Wasserverlust der Erde und der Fundstücke bewirken. Dies führt nicht nur zur Erschwerung der Ausgrabungsarbeit, sondern auch zur Bildung von Rissen in der Erde und zum Abblättern der Farbfassung. Deshalb müssen während der ständigen Verbesserung der klimatischen Bedingungen auch andere Maßnahmen, z. B. Biozidbehandlungen, getroffen werden, damit der Schimmelbefall effektiv unter Kontrolle gebracht werden kann. Eine der Hauptmaßnahmen ist die Verwendung der Biozide. Dabei ist es wichtig, geeignete Biozide auszuwählen.

Untersuchung und Vergleich verschiedener Biozide

Bestimmung der vorhandenen Mikroorganismen

Untersuchung der Sorten der Schimmelpilze

Von Mai 1995 bis Oktober 1996 haben wir in vier verschiedenen Jahreszeiten mehrmals Proben in der Halle der Grube 2 genommen, um die Schimmelarten festzustellen und gezielt das spezifisch wirksame Biozid einzusetzen. Die Zielgruppen waren Luft in unterschiedlichen Ebenen, Erde und Terrakottafiguren an verschiedenen Stellen, deren Oberfläche Schimmelflecken aufwiesen. Dabei wurden insgesamt 432 Reinkulturen gewonnen, die als 125 Einzelstämme charakterisiert wurden. Es wurden insgesamt 48 Sorten von Schimmelpilzen festgestellt, darunter 6 Sorten von Zygomycotina, 23 Sorten von Ascomycota und 12 Sorten von Deuteromycota.

Statistisch gesehen nahmen *Penicillium*, *Aspergillus*, *Rhizopus*, *Trichoderma* und *Cephalosporium* über 70 % der Gesamtmenge ein, sie tauchten sowohl in der Menge als auch in der Art am meisten auf und waren die Hauptarten der Schimmelpilze in der Grube.

Choice of treatment to control the microbial contamination

According to the examination results concerning the causes of fungi contamination in pit no. 2, the surrounding conditions have to be improved. This means that the temperature and humidity as well as the water content of the ground and terracotta sculptures have to be reduced in order to successfully control the fungi contamination on a long-term basis. All methods used to improve and control these factors cannot achieve positive results in a certain time period because the hall above the pit has a floor area of c. 8 000 m². Furthermore, the current large-scale excavations also hinder an improvement of these factors. A radical dehumidification would cause an extremely rapid loss of water in the ground and the excavated objects. This would not only impede the excavations but would also lead to the development of cracks in the soil and the flaking of the polychromy. Therefore, during the course of the constant improvement of climate conditions, other measures such as a biocide treatment, have to be carried out in order to keep the microbial activity under control. One of the most significant measures is the use of biocides. For this reason, it is important to choose the most effective ones.

Investigation and comparison of different biocides

Identification of the existing microorganisms

Investigation of fungi species

A number of samples were taken from the hall of pit no. 2 during the four different seasons (from May 1995 to October 1996). This was undertaken in order to identify the fungi species so that a specific and effective biocide could be selected. The target groups were air at different levels, soil and terracotta sculptures at varying locations which showed spots on the surface caused by fungi contamination. In the course of the examination, 432 pure cultures were grown from which 125 single families were characterized. From these families altogether 48 fungi species were identified, from which six belonged to the Zygomycotina family, 23 to the Ascomycota family, and twelve to the Deuteromycota family. The statistics show that *Penicillium*, *Aspergillus*, *Rhizopus*, *Trichoderma*, and *Cephalosporium* made up 70 % of the total amount. They were the main, most common species found in the pit.

The fungi species chosen for experimental use

On the basis of these results, 24 fungi species from pit no. 2 were chosen for treatment with biocides. The chosen fungi appear in high concentrations and possibly could cause material damage (tab. 3).

Biocides

Choice of biocides

Pit no. 2 of the terracotta army is a large underground area with numerous excavated objects protected by an exhibition hall. This hall was opened to the public shortly after the beginning of the excavations. The exhibition hall is therefore not only a place for excavations, but also a sightseeing attraction frequented by

Handelsname <i>trade name</i> 品名	Handelsform <i>purchase form</i> 状态	Toxizität LD ₅₀ <i>toxicity LD₅₀</i> 毒性 LD ₅₀	Stabilität <i>stability</i> 稳定性
TBZ	farblose durchsichtige Kristalle <i>colourless transparent crystals</i> 无色透明结晶	>3600 mg/kg	durch Säuren und Alkalien nicht zersetzt, hitzebeständig bis 300° C <i>not decomposed by acids and alkalines, heat proof up to 300° C</i> 酸碱不分解, 耐热 300° C
Meidi 霉敌	weißes oder hellgelbes Pulver <i>white or light yellow powder</i> 白色或淡黄色粉末	>2000 mg/kg	säuren- und alkalienbeständig, hitzebeständig bis 120° C <i>acid and alkali proof, heat proof up to 120° C</i> 耐酸碱、耐热 120° C
W800	weiße, cremige Dispersion <i>white, creamy dispersion</i> 白色膏状	1800 mg/kg	pH: 5-10, hitzebeständig bis 120° C <i>pH 5-10, heat proof up to 120° C</i> PH: 5-10, 耐热 120° C
BCM	weiße, cremige Dispersion <i>white, creamy dispersion</i> 白色膏状	>1500 mg/kg	säure- und alkalienbeständig, hitzebeständig bis 180° C <i>acid and alkali proof, heat proof up to 180° C</i> 耐酸碱、耐热 180° C

Tab. 4. Eigenschaften von vier der ausgewählten Biozide

Tab. 4. Properties of four of the selected biozides

表 4. 所选四种发毒剂的性能

Biozid / Lösungsmittel <i>biozide / solvent</i> 防毒剂及溶剂	Konzentration <i>concentration</i> 浓度 [ppm]	pH-Wert <i>pH value</i> PH 值	Ansatz <i>preparation</i> 溶解方式
TBZ / Ethanol TBZ / 乙醇	3000	6.0	in 95 %igem Ethanol auflösen <i>dissolve in ethanol (95 %)</i> 用 95 % 的乙醇溶解
TBZ / D- Glukosesäure TBZ / D-glucose acid TBZ / D 葡萄糖酸	3000	4.5	in D-Glukosesäure auflösen und auf 75° C erwärmen <i>dissolve in D glucose acid and heat up to 75° C</i> 用 8 %D-葡萄糖酸溶解, 加热至 75° C
Meidi / Ethanol 霉敌 / 乙醇	3000	6.0	in 95 %igem Ethanol auflösen <i>dissolve in ethanol (95 %)</i> 用 95 % 的乙醇溶解
Meidi / H ₂ O 霉敌 / H ₂ O	3000	6.5	in destilliertem Wasser auflösen und auf 75° C erwärmen <i>dissolve in distilled water and heat up to 75° C</i> 用蒸馏水溶解加热至 75° C
W800 / H ₂ O	3000	6.5	in destilliertem Wasser bei Raumtemperatur auflösen, Emulsion herstellen <i>dissolve in distilled water at room temperature, produce emulsion</i> 用蒸馏水溶解, 室温, 制成乳浊液
BCM / H ₂ O	3000	6.5	in destilliertem Wasser bei Raumtemperatur auflösen, Emulsion herstellen <i>dissolve in distilled water at room temperature, produce emulsion</i> 用蒸馏水溶解, 室温, 制成乳浊液
Aldrich / H ₂ O	3000	6.0	in destilliertem Wasser auflösen und auf 75° C erwärmen <i>dissolve in distilled water and heat up to 75° C</i> 用蒸馏水溶解加热至 75° C

Tab. 5. Für Versuchsreihen ausgewählte Biozide, Ansatz für die Verwendung

Tab. 5. Biozides selected for test series, preparation for application

表 5. 实验所用发毒剂、溶剂和溶解方式

6 MA ZHENYING 1988.

*

6 MA ZHENYING 1988.

Die für Versuche ausgewählten Sorten von Pilzen

Aufgrund dieses Ergebnisses haben wir 24 Sorten von Pilzen aus der Grube 2 für die Versuche mit Bioziden ausgesucht (Tab. 3), da sie in hohen Konzentrationen auftreten und materialschädigende Wirkung besitzen.

Biozide

Auswahl der Biozide

Die Grube 2 der Terrakottaarmee ist eine große unterirdische Anlage mit zahlreichen Fundstücken, die heute mit einer Ausstellungshalle überdacht ist. Kurz nach Beginn der Ausgrabung wurde die Halle für die Öffentlichkeit zugänglich gemacht. Die Ausstellungshalle ist somit sowohl Ort archäologischer Grabungen, als auch täglicher Besichtigungen durch ein zahlreiches Publikum. Chemikalien zur Bekämpfung des Schimmels in der Grube 2 müßten deshalb folgende Forderungen erfüllen:

1. breites Wirkungsspektrum, d. h. stark und langanhaltend wirksam;
2. geringe Giftigkeit für Menschen und wenig reizend;
3. keine Beeinträchtigung von Qualität und Aussehen der Kulturgüter und Erdstrukturen;
4. keine Belastung der Umwelt.

Diesen Forderungen entsprechend haben wir zahlreiche Literatur und die neuesten Informationen aus dem Ausland über Biozide studiert. Danach wurde eine Vorauswahl von insgesamt sechs Bioziden (TBZ, Meidi, W800 und BCM u. a.) getroffen, deren Eigenschaften in Tabelle 4 zusammengefaßt sind.

Das Biozid TBZ ist hochwirksam und wenig giftig und besitzt ein breites Wirkungsspektrum. Chemisch gehört es zu den Imidazol-Verbindungen. Weiterhin ist es hitzebeständig bis 300°C, und wird durch Säuren und Alkalien nicht zersetzt. TBZ ist in Wasser schwer löslich und in bestimmten organischen Lösungen wenig löslich. Seine wichtigste Eigenschaft ist seine große Desinfektionsfähigkeit und seine gute bakteriostatische Wirkung. Das Jingshang Institut für mikrobiologischen Befall in Japan und das Nuke Institut in den USA haben TBZ in bezug auf die Minimalhemmkonzentration gegenüber vielen Mikroorganismen untersucht. Das Ergebnis zeigt: Die Minimalhemmkonzentration von TBZ beträgt gegenüber vielen Sorten von Pilzen wie *Aspergillus*, *Penicillium*, *Trichoderma*, *Macor* sp., *Cephalosporium*, *Fusarium* u. a. durchschnittlich unter 20 ppm. Die Toxizität des TBZ ist sehr gering, seine LD₅₀ beträgt: 3 600 mg/kg für weiße Labormäuse, 3 100 mg/kg für weiße Laborratten, 3 800 mg/kg für Kaninchen.⁶ Der TBZ-Test mit Menschen hat gezeigt, daß keine anormalen körperlichen Veränderungen nach 2 Jahren feststellbar waren, nachdem jede Versuchsperson pro Tag 4 g TBZ eingenommen hatte. 200 Leute haben an diesem Test teilgenommen.

Meidi (= Schimmelfeind) ist ein von der Nordwest Universität Xian in jüngster Zeit entwickeltes Biozid mit breitem Spektrum, das hochwirksam und wenig giftig ist. Chemisch gehört es zu den heterocyclischen Verbindungen. Es hat eine hohe chemische Stabilität und wirkt leicht reizend. Es ist wenig löslich in Wasser, die höchste Löslichkeit bei Zimmertemperatur beträgt 5000 ppm, während die Löslichkeit beim Erwärmen erhöht werden kann. In Ethanol und anderen organischen Lösungen ist es vollständig löslich. Das Institut für die vorbeugende Medizin der medizinischen Hochschule Xian und die Sanitäts- und Quarantänestation der Provinz Shaanxi führten in ihrem physi-

many visitors. For this reason, the fungi to be treated with the chemicals in pit no. 2 have to meet the following requirements:

1. Broad spectrum of effectiveness (strong and prolonged effect);
2. Minimal poisonous effect for people with minimal irritation;
3. Cannot damage nor impair the quality and appearance of the monuments, soil structures and surfaces;
4. Environmentally friendly.

According to these demands, numerous articles and the newest information concerning biocides from abroad have been studied. Afterwards a pre-selection of six biocides (e. g. TBZ, Meidi, W800, and BCM) took place. Their characteristics are summarized in tab. 4.

The biocide TBZ is very effective and not very poisonous. It possesses a broad spectrum of effectiveness and has a chemical structure belonging to the Imidazol compounds. Furthermore, it is heat-resistant at temperatures reaching 300°C, and cannot be decomposed by acids or alkalis. TBZ is not readily soluble in water or in certain organic solutions. The most important characteristics are its disinfection capabilities and its good bacteriostatic effect. The Jingshang Institute for Microbiological Contamination in Japan and the Nuke Institute in the USA have examined TBZ because of its minimal inhibitory concentration concerning numerous microorganisms. The result shows: the minimal inhibitory concentration of TBZ towards *Aspergillus*, *Penicillium*, *Trichoderma*, *Macor* sp., *Cephalosporium*, and *Fusarium* averages under 20 ppm. The toxicity of TBZ is very low. The LD₅₀ amounts to: 3600 mg/kg for white laboratory mice, 3100 mg/kg for white laboratory rats, and 3800 mg/kg for rabbits.⁶ The TBZ-test on humans showed that no abnormal changes took place in the body after 2 years. The 200 people that were tested had consumed 4 g of TBZ daily.

Meidi (= fungi enemy) is a new biocide developed at the Xi'an Northwest University. It has a broad spectrum, high effectiveness, and is only slightly poisonous. According to its chemical structure, it belongs to the heterocyclic compounds. It possesses a high chemical stability and has a slight irritational effect. It is only slightly soluble in water. The maximum solubility at room temperature amounts to 5000 ppm, whereas the solubility may be increased by heating the solution. It is totally soluble in ethanol and other organic solutions. The Institute of Preventive Medicine at the Xian Medical University and the Shaanxi Medical and Quarantine Station conducted physical and chemical tests on toxicity and food hygiene. During these tests they also checked the toxicity of rats that were fed Meidi during a total of 90 days. According the evaluation of all data, the highest dose of Meidi that can be given to the rats without any harmful effects is 32,4 mg/kg per weight/day. A dose of pure Meidi under 50.62 mg/kg did not cause any malformation. Today the biocide Meidi is used in many ways in agriculture, medicine and industry as well as other fields for the treatment of fungi. It is also used for rot protection.

Mergal W800 is a German biocide originating from Zineb compounds. This product can be acquired as a creamy dispersion or suspension. It can be used by pH-values ranging from 5 to 10 and is stable at a temperature of 120° C. The oral LD₅₀ amounts to 1800 mg/kg (for rats). The effect of the product is weaker than TBZ and Meidi. In practice it is mostly mixed with other biocides.

The German chemical firm Troy produces Mergal BCM-paste with a chemical composition of benzimidazol derivatives. The product is a white emulsion with a low viscosity. It is resistant to

最低抑制浓度 (MIC) 表明: TBZ 对曲霉、青霉、木霉、毛霉、头孢霉、镰刀霉菌等多数属种的最低抑制浓度均在 20 ppm 以下。⁶ TBZ 的毒性很小, 它对几种动物的急性口服 LD₅₀ 如下:

小白鼠: 3600 mg/kg; 大白鼠: 3100 mg/kg; 兔子: 3800 mg/kg。其用于人体的实验得出, 每人每天口服 4 克 TBZ, 2 年后完全没有发生身体异常, 被检者涉及 200 人。

“霉敌”是西安西北大学新开发生产的一种高效、低毒、广谱防霉剂, 属杂环类化合物。化学稳定性高。有轻微刺激性。微溶于水, 常温下最大溶解度为 5000 ppm, 加热溶解度增大。完全溶于乙醇等有机溶剂中。

西安医科大学预防医学系和陕西省卫生防疫站的“理化毒理检验报告”及“食品卫生检验报告”结论为: 据对大鼠 90 天喂养试验的各项观察指标结果的综合分析, 霉敌对大鼠的最大无作用剂量为 32.4 mg/kg 体重/日, 霉敌纯品在 50.62 mg/kg 体重以下剂量范围无致畸胎作用。霉敌目前已广泛用于农业、医学、工业等领域的防霉防腐。MERCAL W800 是德国生产的一种代森锌类防霉剂。产品为膏状, 水基分散型。适用的 PH 值为: 5-10, 120° C 以下稳定。毒性指标为 LD₅₀oral: 1800 mg/kg, 单独效能不如 TBZ 和霉敌, 主要考虑用于复配。

MERCAL BCM paste, 是德国 Troy 化学公司生产的苯基咪唑类防腐剂, 产品为白色低黏度膏状物, 水基分散型, 耐酸碱, 180° C 以下稳定, 广谱、高效、低毒 (LD₅₀>15000 mg/kg)。

4.2.2. 防霉剂对比实验

用以上防霉剂分别对前述 24 种受试菌种进行最大抑菌圈的实验, 所用防霉剂、溶剂及溶解方式见表 5。

(1). 用以上 4 种防霉剂 (浓度均为 3000 ppm) 对二号坑的混合霉菌采用无菌操作法做了最大抑菌圈的实验 (菌种孢子悬浮液含量 10⁵-10⁶ 个/ml, 培养基 10ml/培养皿, Ø=9 cm, 接种量为 1 ml/皿, 培养时间 5-7 天, 培养温度 28° C)。结果如表 6。

表 6 的数据表明: TBZ 及霉敌的总体防霉效果优于其它二种, 因此, 我们先用 TBZ 和霉敌分别对上述 24 种菌种做了最大抑菌圈的实验。

(2). 分别用 TBZ-乙醇、TBZ-D-葡萄糖酸、霉敌-乙醇、霉敌-H₂O 等四种溶液 (浓度、操作方法同上)、对前述 24 种霉菌进行了最大抑菌圈的抑菌实验 (图 4, 5)。

(3). 接着我们又做了 W800 和 BCM 对同样 24 种霉菌的最大抑菌圈的实验, 条件方法同前, 实验结果如表 7。

	Hemmhof [ø cm] zone of inhibition [ø cm] 抑菌圈 cm
TBZ / Ethanol TBZ / 乙醇	3.5
Meidi / H ₂ O 霉敌 / H ₂ O	3.2
W800 / H ₂ O	2.6
BCM/H ₂ O	2.0

Tab. 6. Wirksamkeit der Biozide: Durchmesser des Hemmhofes, in dem kein Pilzwachstum zu beobachten war

Tab. 6. Effect of biozides: Diameter of inhibition zone where no growth of fungi was observed

表 6. 发霉剂的效果: 抑菌圈的直径

Abb. 4. Wirkung von zwei Bioziden (in zwei verschiedenen Löse- mitteln) auf *P. cyclopium*

links: Meidi in Ethanol (oben) und Wasser (unten); rechts: TBZ in Ethanol (oben) und D-Glucosesäure (unten); Mitte: Referenzprobe ohne Biozidbehandlung

Fig. 4. Effect of two biocides (with two different solvents) on *P. cyclopium* left side: Meidi in ethanol (above) and water (below); right side: TBZ in ethanol (above) and D glucose acid (below); middle: reference sample without biocide treatment

图 4. 两种生物杀灭剂 (两种不同的溶剂) 对圆弧青霉的抑菌效果

左: 霉敌和乙醇 (上) 和水 (下); 右: TBZ 和乙醇 (上) 和 D-葡萄糖酸 (下); 中: 未经杀菌处理的参照试样

Abb. 5. Wirkung von zwei Bioziden (in zwei verschiedenen Löse- mitteln) auf *Cephalosporium acremonium*

links: TBZ in Ethanol (oben) und D-Glucosesäure (unten); rechts: Meidi in Ethanol (oben) und Wasser (unten); Mitte: Referenzprobe ohne Biozidbehandlung

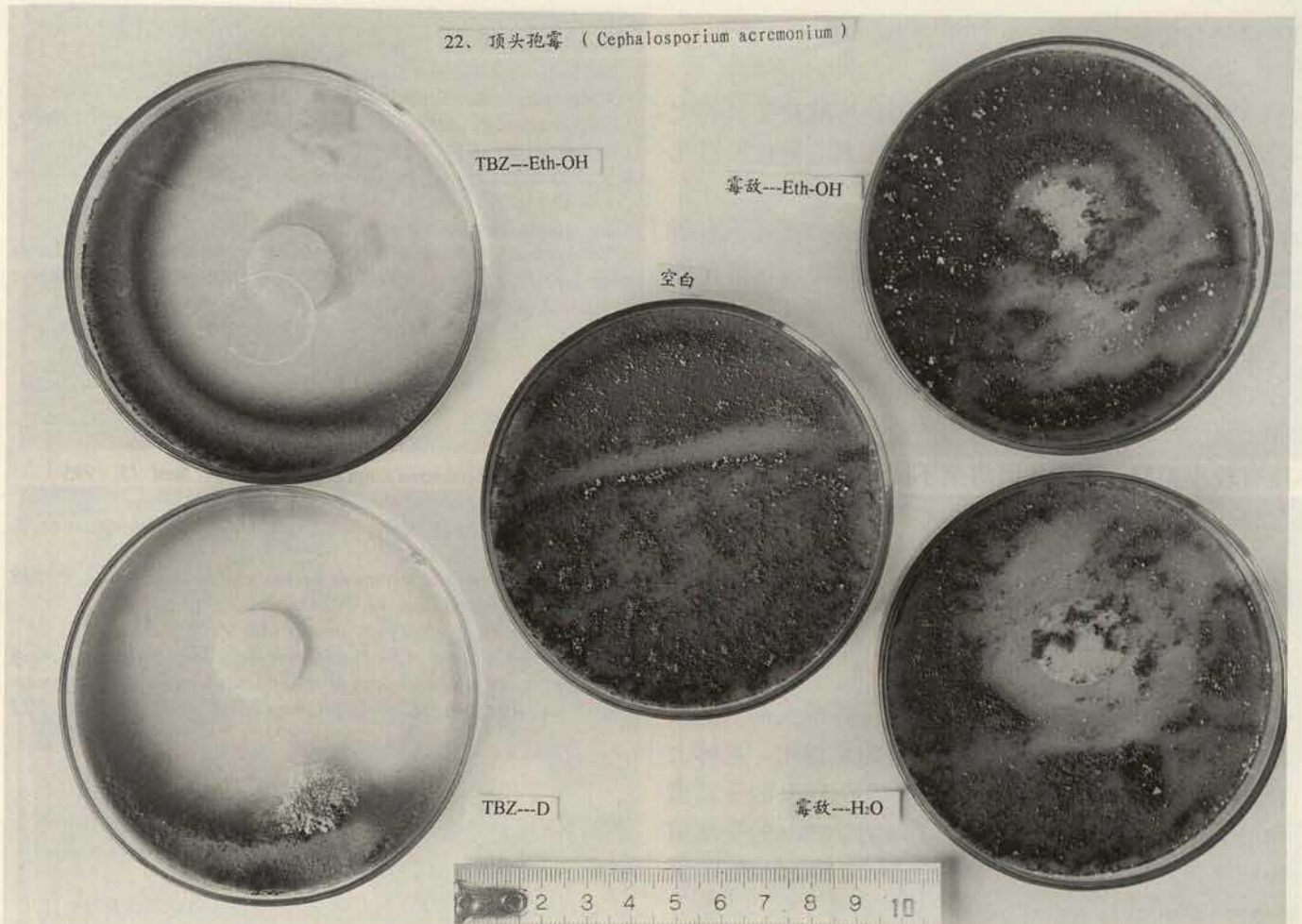
Fig. 5. Effect of two biocides (with two different solvents) on *Cephalosporium acremonium* left side: TBZ in ethanol (above) and D glucose acid (below); right side: Meidi in ethanol (above) and water (below); middle: reference sample without biocide treatment

图 5. 两种生物杀灭剂 (两种不同的溶剂) 对顶头孢菌的抑菌效果

左: TBZ 和乙醇 (上) 和 D-葡萄糖酸 (下); 右: 霉敌和乙醇 (上) 和水 (下); 中: 未经杀菌处理的参照试样

6 《防霉剂手册》, 马震瀛编, 轻工业出版社, 1988 年版。

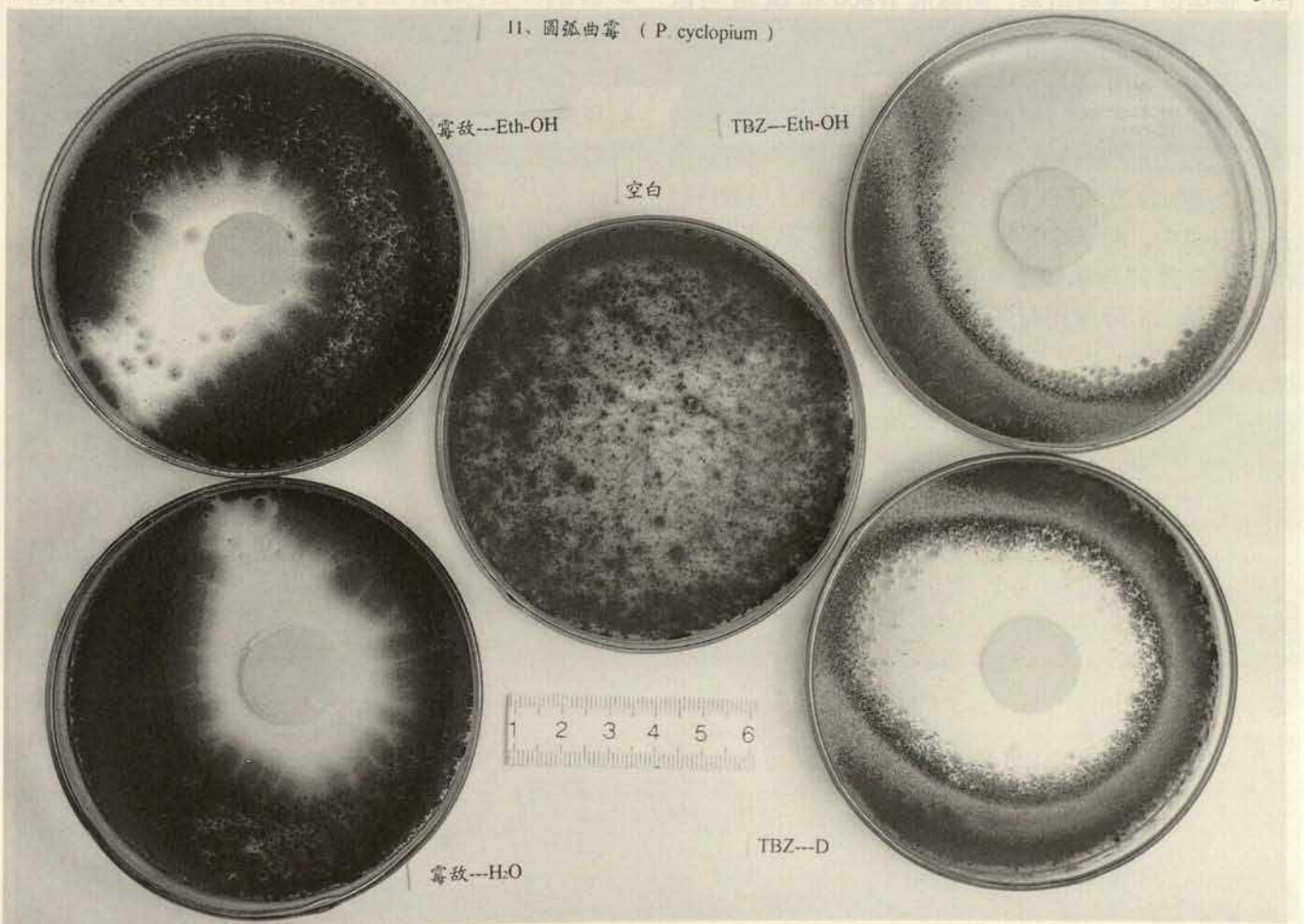
22. 顶头孢霉 (Cephalosporium acremonium)



△4

5▽

11. 圆弧曲霉 (P. cyclopium)



5. 结果与讨论

(1). TBZ 和霉敌溶于不同溶剂的四种溶液对受试的大多数霉菌抑菌效果很好,但对少根根霉、葡枝根霉几乎没有抑制作用。

(2). 对于不同的菌种, TBZ 和霉敌的抑菌效果有所差异。TBZ 对互隔交链孢霉, 粉红枯帚霉等霉菌抑制效果不明显。霉敌则对灰绿曲霉, 康宁木霉, 顶孢霉, 构巢曲霉等霉菌抑制作用不大。就多数霉菌而言 TBZ 抑菌效果更佳。

(3). TBZ 的两种不同溶剂的溶液对受试霉菌的抑制作用有较小差异, 而霉敌因溶剂不同造成的抑菌效果的差异比 TBZ 明显, 霉敌的水溶液的抑菌作用优于乙醇溶液。

(4). TBZ 和霉敌对于一些对方抑菌作用不大的菌种, 除少根根霉和葡枝根霉外, 具有互补抑制作用(见表 8)。

(5). W800 和 BCM 对 24 种受试菌种的最大抑菌圈实验结果于 TBZ 和霉敌的相同实验结果相比, 总体上 TBZ 和霉敌强于 W800 和 BCM, 对约 51% 的受试菌种抑菌效果好于 W800 和 BCM; 对约 25% 的受试菌种抑菌效果相当于 W800 和 BCM; 对约 24% 的受试菌种效果不如 W800 和 BCM。

(6). 根据以上实验结果, 防霉剂 W800 和 BCM 可以与 TBZ 和霉敌复配或轮流使用, 复配配方有待于进一步实验(彩图 XX, 2, 5)。

(7). 溶剂强于乙醇溶剂, 乙醇溶剂又强于 D-葡萄糖酸溶剂。原因是: 酒精比水易于挥发, 不利于防霉剂对菌体和土壤的渗透; 用 D-葡萄糖酸作溶剂导致土壤酸性过高 (PH<6.5), 利于霉菌生长, 造成抑菌效果较差。

(8). 混合菌种与单一菌种的抑菌及实地抑菌效果有一定差异, 实际应用时还需要做现场及复配实验。

Farbtafel XX

1. Weiße und rosafarbene Schimmel in Grube 2, T21; 15.09.1995
2. Flaumiger, weißer Schimmelbefall, Grube 2, T21, 16.09.1995
3. Schimmelwachstum auf den ehemaligen Deckenbalken; Grube 2, T18, Bereich C; 11.08.1995
4. Probebehandlung auf den Deckenbalken; Grube 2, T 18 (südöstliche Ecke), 12.11.1994
links: unbehandelt; rechts Behandlung mit Meidi
5. Vergleich einiger Biozide durch Behandlung an der Wand eines Laufstegs der Grube 2; 08.11.1994, 28 Tage nach Aufsprühen der Biozide;
2. Testfeld von links: Meidi (beste Wirkung); ganz rechts: TBZ

Colour plate XX

1. White and pink coloured fungi in pit no. 2, T21; Sept. 15, 1995
2. Fluffy white fungi in pit no. 2, T21; Sept. 16, 1995
3. Fungal growth on the remnants of the wooden roof beams; pit no. 2, T18, area C; Aug. 11, 1995
4. Test area for biozide treatment on the roof beams; pit no. 2, T18 (southeastern corner), Nov. 11, 1994
left part: not treated; right part: treated with Meidi
5. Comparison of some of the biocides on the wall of a walking path of pit no. 2; Nov. 08, 1994, 28 days after application of biocides by spraying; 2nd test area from the left: Meidi (most effective); right border: TBZ

彩图 XX

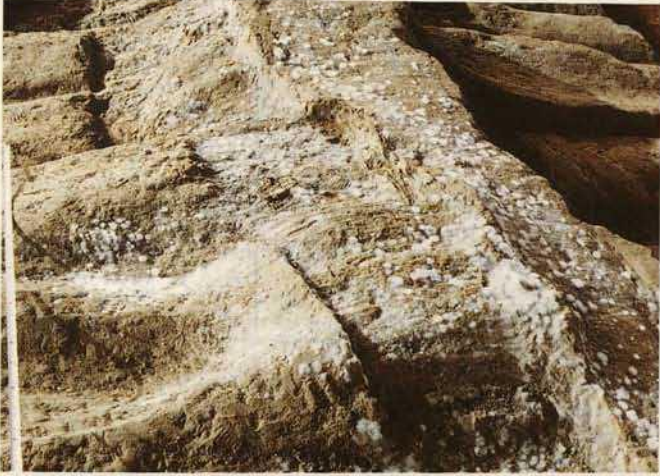
1. 白色和粉红色霉害; 二号坑, T21, 1995年9月15日
2. 绒毛状、白色霉害; 二号坑, T21, 1995年9月16日
3. 原顶棚木上的霉害; 二号坑, T18, C区, 1995年8月11日
4. 原顶棚木上的杀菌试验; 二号坑, T18(东南角), 1994年11月12日
左边: 未经处理; 右边: 用霉敌处理
5. 几种生物杀灭剂在二号坑一过道壁上的抑菌效果比较; 1994年11月8日, 喷洒生物杀灭剂28天后; 左边第二块试验区: 霉敌(效果最佳); 最右边: TBZ



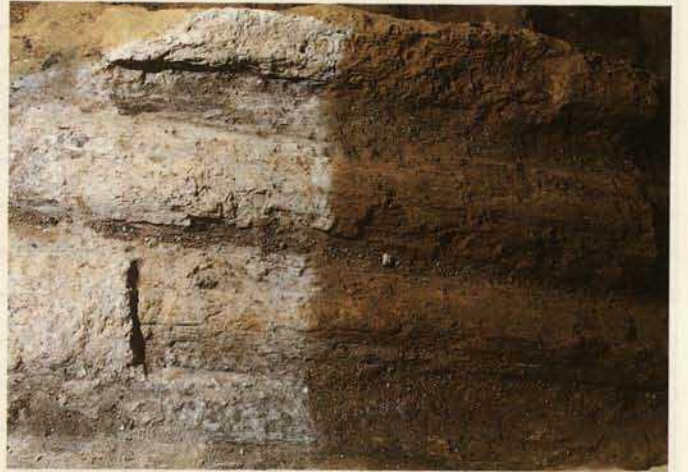
△ 1



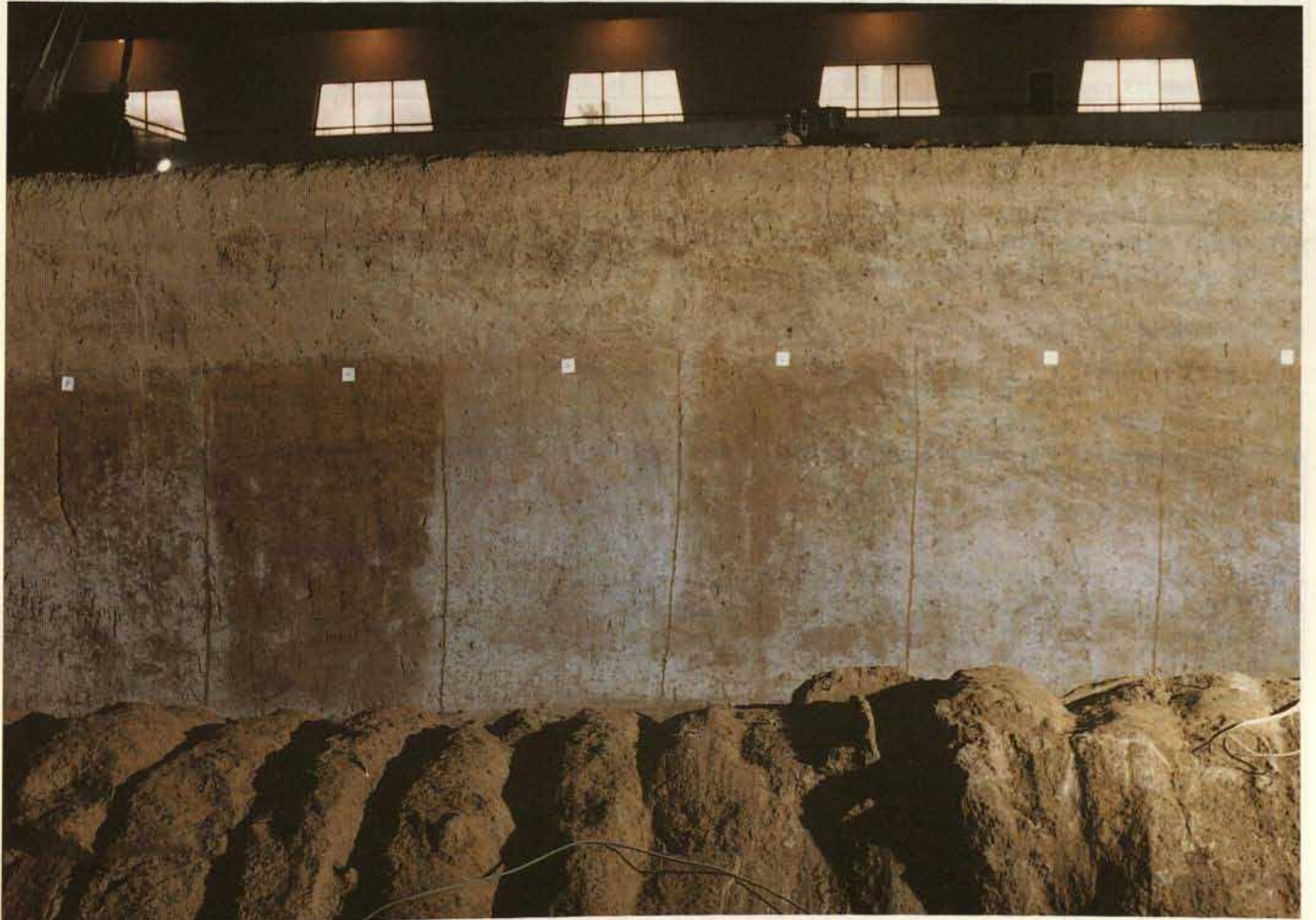
△ 2



▽ 5



4 ▽



		TBZ / Ethanol 乙醇	TBZ / Ethanol 乙醇	TBZ / Glukosesäure glucose acid 葡萄糖酸	Meidi / Ethanol 霉敌 / 乙醇	Meidi / H ₂ O 霉敌 / H ₂ O	W800 / H ₂ O	BCM / H ₂ O
A. versicolor	杂色曲霉	8.0	8.0	8.0	9.0	9.0	5.0	7.0
A. oryzae	米曲霉	8.5	8.5	7.5	3.7	3.7	4.5	5.0
Cladosporium herbarum	腊叶芽枝霉	9.0	9.0	9.0	5.8	6.5	3.0	6.5
A. alternata	互隔交链孢霉	3.5	3.5	3.0	5.0	5.0	4.0	3.0
P. varioti	宛氏拟青霉	6.0	6.0	6.0	5.3	5.3	6.0	6.0
Trichoderma viride	绿色木霉	7.0	7.0	7.0	5.0	5.0	5.0	6.0
A. niger	黑曲霉	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	3.0	4.0
P. citrinum	桔青霉	6.0	6.0	7.0	3.8	5.8	4.5	7.0
A. glaucus	灰绿曲霉	7.3	7.3	7.3	1.8	2.0	3.5	6.0
A. flavus	黄曲霉	8.0	8.0	7.3	4.0	4.3	2.0	1.8
P. cyclopium	圆弧青霉	6.7	6.7	5.8	3.8	4.5	3.5	7.0
R. stolonifer	葡枝根霉	0	0	0	0	0	4.0	5.5
R. arrhizus	少根根霉	0	0	0	0	0	0	0
R. chinensis	华根霉	5.0	5.0	5.0	3.0	6.0	3.0	5.5
P. chrysogenum	产黄青霉	8.0	8.0	7.8	4.5	5.5	5.5	7.0
T. koningii	康宁木霉	7.0	7.0	6.5	2.0	0.8	2.0	5.5
G. roseum	粉红枯帚霉	2.0	2.0	2.0	5.0	6.5	5.0	7.5
F. moniliforme	串珠镰刀菌	6.0	6.0	5.5	5.5	5.5	4.5	5.0
S. chrysospermum	黄珠瘤孢菌	6.5	6.5	4.3	2.8	6.0	7.0	5.5
S. atra	黑葡萄穗霉	5.0	5.0	5.0	3.0	3.0	5.0	6.0
P. herguei	郝克青霉	7.5	7.5	7.0	4.0	4.0	3.0	7.0
C. acremonium	顶头孢霉	7.0	7.0	6.8	1.0	1.0	4.0	6.0
A. nidulans	构巢曲霉	6.0	6.0	5.0	1.0	1.0	3.0	7.0
F. camptoceras	弯角镰刀菌	9.0	9.0	9.0	8.8	8.8	7.0	6.5

Tab. 7. Wirkung der ausgewählten Biozide auf die verschiedenen Schimmelpilzarten, Durchmesser des Hemmhofes [cm]

Tab. 7. Effect of the selected biozieds on the various spesies of mould, diameter of the inhibition zone in [cm]

表 7. 所选发霉剂对各种霉菌的防霉效果, 抑菌圈的直径 (cm)

		TBZ /		Meidi /
		Ethanol ethanol 乙醇	Glukosesäure glucose acid 葡萄糖酸	Ethanol ethanol 乙醇
				Wasser water 水
A. oryzae	米曲霉	8.5	7.5	3.7
A. glaucus	灰绿曲霉	7.3	7.3	1.8
T. koningii	康宁木霉	7.0	6.5	2.0
C. acremonium	项头孢霉	7.0	6.8	1.0
A. nidulans	构巢曲霉	6.0	5.0	1.0
G. roseum	粉红枯帚霉	2.0	2.0	5.0
A. alternata	互隔交链孢霉	3.5	3.0	5.0

Tab. 8. Wirkung von TBZ und Meidi in unterschiedlichen Lösemitteln, Durchmesser des Hemmhofes [cm]

Tab. 8. Effect of TBZ and Meidi in different solvent agents, diameter of inhibition zone [cm]

表 8. 溶于不同溶剂的 TBZ 和霉敌的抑菌效果, 抑菌圈的直径 (cm)

kalischen und chemischen Test der Toxizität und ihrem Test der Lebensmittelhygiene einen Test zur Toxizität an Ratten durch, die 90 Tage lang mit Meidi gefüttert wurden. Nach der zusammenfassenden Schlußanalyse aller Kenndaten beträgt die höchste Dosis ohne schädliche Wirkung von Meidi gegenüber den Ratten 32,4 mg/kg nach Gewicht/Tag. Eine Dosis unter 50,62 mg/kg von reinem Meidi führte nicht zu Mißbildungen. Im Moment wird Meidi in der Landwirtschaft, Medizin, Industrie und auf anderen Gebieten für Schimmelbekämpfung und Fäulnischutz vielseitig eingesetzt.

Mergal W800 ist ein deutsches Biozid vom Typ der Zineb-Verbindungen. Dieses Produkt ist als cremige Dispersion oder Suspension im Handel erhältlich. Der optimale Einsatzbereich liegt bei pH-Werten zwischen 5 und 10. Bis 120°C bleibt es beständig. Die orale LD₅₀ beträgt 1800 mg/kg (für Ratten). Die Wirkung des Produktes ist schwächer als die von TBZ und Meidi, in der Praxis wird es meistens mit anderen Bioziden gemischt.

Mergal BCM-Paste ist ein von der deutschen Chemiefirma Troy produziertes Biozid mit der chemischen Zusammensetzung eines Benzimidazolderivats. Das Produkt ist eine weiße Emulsion mit niedriger Viskosität. Es ist säure- und alkali-beständig, unter 180°C stabil, mit breitem Spektrum, hochwirksam und wenig giftig (LD₅₀ > 15 000 mg/kg).

Vergleich der Biozide

Die Wirkung dieser Biozide auf die 24 ausgewählten Arten von Schimmelpilzen wurde einzeln mit dem Filtertest untersucht. Die dabei verwendeten Biozide, Lösungsmittel und Ansätze sind in Tabelle 5 wiedergegeben.

Die Wirkung der ersten vier der aufgelisteten Biozide (Konzentration jeweils 3000 ppm) wurde an Kulturen aus verschiedenen Schimmelpilzsorten der Grube 2 mittels Filtertest untersucht (der Gehalt der Schimmelpilze und Sporen in der Suspension betrug 10⁵-10⁶ Stück/ml, Kultursubstrat 10 ml/Glasbehälter, Ø = 9 cm, Impfungsmenge: 1 ml/Behälter, Züchtungszeit: 5-7 Tage, Züchtungstemperatur: 28°C). Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefaßt: TBZ und Meidi haben insgesamt eine bessere Wirkung zur Bekämpfung des Schimmelbefalls als die anderen beiden Biozide. Deshalb haben wir zuerst TBZ und Meidi mit den 24 Schimmelpilzsorten mittels Filtertest untersucht.

Die vier Lösungen, TBZ/Ethanol, TBZ/D-Glukosesäure, Meidi/Ethanol und Meidi/H₂O (Konzentration und Ansatz wie oben), wurden einzeln mit diesen 24 Schimmelpilzsorten auf den Fungizid-Filtertest hin untersucht (Abb. 4, 5). Anschließend haben wir W800 und BCM ebenfalls mit den 24 Schimmelpilzsorten mittels Filtertest untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 dargestellt.

Ergebnis und Diskussion

Die in verschiedenen Lösemitteln angesetzten vier Lösungen von TBZ und Meidi zeigen einen hervorragenden Bekämpfungseffekt gegen die meisten Schimmelpilze, sind aber gegen *R. chinensis* und *R. stolonifer* fast wirkungslos.

Den unterschiedlichen Schimmelpilzen gegenüber zeigen TBZ und Meidi verschiedene Wirkung in der Hemmung. TBZ hat gegen *A. alternata*, *G. roseum* u. a. Schimmelsorten keine sichtbare Wirkung, Meidi hingegen hat gegen *A. glaucus*, *T. konin-*

acids and alkalis and is stable at temperatures of up to 180°C. BCM-paste has a broad spectrum and is a very effective biocide that is only slightly poisonous (LD₅₀ > 15000 mg/kg).

Comparison of biocides

The effectiveness of the biocides on the 24 chosen fungi species were examined with the filter test. The biocides, solvents, concentrations and charges can be found in table 5.

The effectiveness of the first four biocides in the list (3000 ppm concentration) were examined with a filter test on cultures of different fungi species found in pit no. 2 (the content of fungi and spores in suspension amounted to 10⁵-10⁶ piece/ml, culture substrate 10 ml/glass container, Ø = 9 cm, inoculation quantity: 1 ml/container, cultivation duration: 5-7 days, cultivation temperature: 28°C). The results are summarized in tab. 6: TBZ and Meidi are the most effective by the treatment of fungi contamination in comparison to the other two biocides. This is why we chose TBZ and Meidi to be examined with the filter test.

The four solutions, TBZ/ethyl alcohol, TBZ/D-glucose acid, Meidi/ethanol, and Meidi/H₂O (concentration and charge as above) were examined on the 24 fungi species with the fungicide-filter test (fig. 4, 5). The biocides W800 and BCM were also tested in exactly the same way. The results are presented in table 7.

Results and discussions

The four solutions of TBZ and Meidi in different solvents have an excellent controlling effect on almost all fungi types. They have almost no effect against the species *R. chinensis* and *R. stolonifer*.

TBZ and Meidi show a differing effectiveness towards the growth hindrance of different fungi types. TBZ did not have any visible effect on *A. alternata* and *G. Roseum*. On the other hand, Meidi was not very effective against *A. glaucus*, *T. koningii*, *C. acremonium* and *A. nidulans*. The biocide TBZ was the most effective regarding most fungi species.

The solutions of TBZ in different solvents differ only slightly in their effectiveness towards the examined fungi types. In comparison Meidi solutions showed greater differences in effectiveness due to the solvents. The effectiveness of Meidi in water is better than ethanol. Therefore TBZ and Meidi are able to complement each other (tab. 8).

The comparison of different biocides and their effectiveness on 24 fungi species revealed that TBZ and Meidi were more effective than W800 and BCM. This was the case by 51 % of the investigated fungi. The effectiveness of the biocides was equal by approximately 25 % of the fungi and by 24 % the biocides W800 and BCM were more effective.

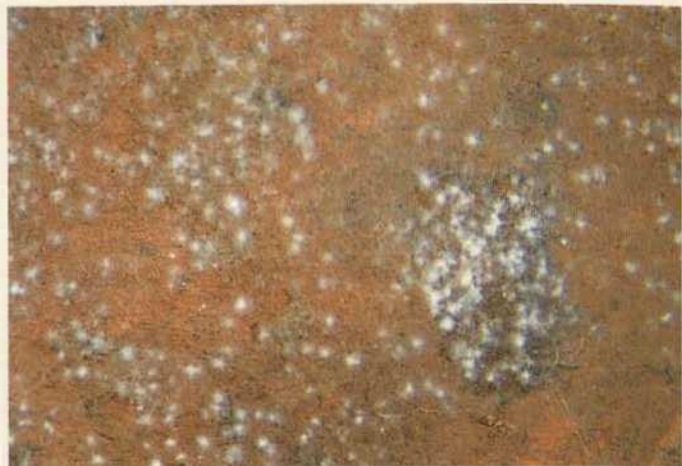
On the basis of these investigation results, the biocides W800 and BCM can either be used together with TBZ and Meidi or in succession. A recipe for a combined use still needs further testing (col. pl. XX, 2, 5).

The same biocide can have a varying effectiveness with different solvents. Water proved to be a better solvent than ethyl alcohol whereas ethyl alcohol was more suitable than D-glucose acid. The reasons for these variations are ethyl alcohol evaporates easier than water, which is unfavourable for the penetration of the biocide in the fungi and the soil; the solvent D-glucose acid leads to a higher acidity of the ground (pH < 6,5) promoting the growth of microorganisms and effecting the results of the treatment.



1. Mikrobieller Befall auf Fragment 004–1996 während der Lagerung bei 99 % rF vor der Konservierung der Farbfassung; auf der Oberfläche sind noch Reste von Erde

1. Microbial contamination on fragment 004–1996 during the storage at 99 % rh before the consolidation of the polychromy; on the surface there are still rests of the soil



2. Fragment 006–1998 nach Entfernung der Erde von der Farbschicht bei 99 % rF vor der Konservierung der Farbfassung; weißlicher Schimmelbefall

2. Fragment 006–1998 after removal of the soil from the surface at 99 % rh before the consolidation of the polychromy; whitish fungal contamination



3. Fragment 011–1998 nach Entfernung der Erde bei 99 % rF vor der Konservierung der Farbfassung; der Schimmelbefall überzieht die gesamte Oberfläche (Terrakotta und Lackschichten)

3. Fragment 011–1998 after removal of the soil at 99 % rh before the consolidation of the polychromy; the fungal contamination covers the whole surface (Terracotta and lacquer layers)



4. Fragment 011–1998 nach Entfernung der Erde bei 99 % rF vor der Konservierung der Farbfassung; Schimmelbefall auf einer Zinnober-schicht

4. Fragment 011–1998 after removal of the soil at 99 % rh before the consolidation of the polychromy; fungal contamination on a layer of pure cinnabar

5. Testflächen für die Wirksamkeit von Biopziden gegen den Pilzbefall in situ (Grube 2, T 8, Probegrabung 9) im Juni 1998

5. Test fields the effiancy of biocidal treatments against fungal contamination in situ (pit no. 2, T 8, test area 9), June 1998



6. Wirksamkeitsprüfung von Bioziden in einer Feuchtekammer mit nachgestelltem Bodenmaterial im Labor in Bremen

6. Testing the effiancy of biocides in a cliamte chamber at high humidity on reproduced soil material in the laboratory in Bremen



gii, *C. acremonium*, *A. nidulans* u. a. Schimmelsorten nicht besonders gut gewirkt. In bezug auf die meisten Sorten von Schimmelpilzen zeigt TBZ die beste Wirkung.

Die in verschiedenen Lösemitteln angesetzten zwei Lösungen von TBZ unterscheiden sich in der Wirkung gegen die untersuchten Schimmel wenig. Bei Lösungen von Meidi in verschiedenen Lösemitteln sind dagegen größere Unterschiede in der Wirkung festzustellen, die auf den Lösemitteln beruhen. Die Wirkung von Meidi in Wasser ist besser als in Ethanol. TBZ und Meidi können sich gegenseitig ergänzen (Tab. 8).

Der Vergleich der Wirkung von verschiedenen Bioziden auf 24 Sorten von Schimmelpilzen hat ergeben, daß TBZ und Meidi insgesamt eine bessere Wirkung zeigen als W800 und BCM. Dies trifft auf 51 % der untersuchten Schimmelpilze zu; bei ca. 25 % der Schimmelpilze sind sie gleich wirkungsvoll; bei ca. 24 % sind W800 und BCM in der Wirkung besser.

Aufgrund des Untersuchungsergebnisses können die Biozide W800 und BCM entweder in Verbindung mit TBZ und Meidi oder nacheinander eingesetzt werden. Ein Rezept für eine kombinierte Verwendung muß noch weiter ausgetestet werden (Farbtaf. XX, 2, 5).

Das gleiche Biozid kann bei verschiedenen Lösemitteln eine unterschiedliche Wirkung haben. So erwies sich Wasser als Lösemittel besser als Ethanol, Ethanol wiederum besser als D-Glukosesäure. Der Grund ist: Ethanol verdunstet leichter als Wasser, das ist ungünstig für das Eindringen des Biozids in die Schimmelpilze und in die Erde; D-Glukosesäure als Lösungsmittel führt zum einen zu hohem Säuregehalt des Bodens (pH < 6,5), was das Wachsen des Schimmels befördert und das Ergebnis der Bekämpfung beeinträchtigt.

Die Bekämpfung von gemischten Schimmelkulturen und reinen Sorten kann unterschiedlich wirken, was besonders in der Praxis der Fall ist. So ist es notwendig, an Ort und Stelle zu untersuchen und eine Kombination der Biozide zu testen.

The treatment of mixed and pure fungi cultures can lead to differing results, often experienced by practical work. This makes it necessary to examine the in situ and test a combination of biocides.

(Translated into English by Mark Richter)

彩图 XXI

1. 彩绘保护前, 004-1996 残片在 99 % 的相对湿度下储藏时所受到的微生物侵害; 表面上还附有残土
2. 彩绘保护前, 置于 99 % 的相对湿度下的 006-1998 残片, 彩绘上覆土已清除; 白霉
3. 彩绘保护前, 置于 99 % 的相对湿度下的 011-1998 残片, 覆土已清除; 整个表面发霉 (陶体和漆层)
4. 彩绘保护前, 置于 99 % 的相对湿度下的 011-1998 残片, 朱砂层发霉
5. 现场设置的防霉剂试验区 (二号坑 T8 探方 9 号试掘方)
6. 在来梅的温、湿度可控的实验室用模拟的土壤材料对防霉剂的效果进行检验