

Untersuchungen von Proben auf Fledermausurin

Von Rainer Drewello und Ursula G. Drewello

Stichwort „Fledermausurin“: Wer denkt dabei nicht zunächst an Naturschutz oder Veterinärmedizin? Und diese Zuordnung trifft auch zu, solange Fledermäuse ihr Wesen in Gemäuern treiben, in denen sie keine „Menschenseele“ stören. Inzwischen ist es hierzulande eng geworden für diese Tiere, die so poetische Namen wie Fransenfledermaus, Rauhhautfledermaus oder Mopsfledermaus tragen. Die in Deutschland und angrenzenden Gebieten vorkommenden 22 Fledermausarten stehen sämtlich auf der Roten Liste der vom Aussterben bedrohten Tierarten.¹ Fledermäuse werden rar, und damit zu Objekten des Naturschutzes. Aber was passiert, wenn sich Naturschutz und Denkmalschutz in die Quere kommen?

In der Kuppel der Basilika Weingarten, die von Cosmas Damian Asam ausgemalt wurde, stellte man im Rahmen restauratorischer Untersuchungen mit UV-Licht „Spritzer“ fest, die aufgrund ihres Musters verschiedene Hypothesen hinsichtlich ihrer Ursachen zuließen.²

Einerseits könnte es sich um Arbeitsspuren aus der Entstehungszeit der Wandmalereien handeln, denn jede freskale angelegte Malerei musste feucht gehalten werden, um ein optimales Abbinden der Farbe auf dem Putz zu gewährleisten, was in den Sommermonaten durchaus problematisch werden konnte. Wen würde es wundern, wenn Cosmas Damian Asam und seine Gehilfen auf dem hohen Gerüst unter der Kuppel in der Not nicht auch einmal zu einem Eimer mit verschmutztem Wasser gegriffen und dieses mit einer Bürste großzügig zur Befeuchtung auf die Wandmalerei gespritzt hätten?

Andererseits war die Hypothese, dass es sich bei den „Spritzern“ um die Hinterlassenschaften von Fledermäusen handeln könnte nicht unwahrscheinlich; schließlich ist in Weingarten die größte süddeutsche Fledermauspopulation heimisch geworden.

Die Frage, welche der Hypothesen nun als Ursache der gespritzten Spuren wahrscheinlicher ist, soll im Folgenden erörtert und begründet werden (Abb. 001a, b).

Otto von Helversen, der sich seit Jahren intensiv mit Fledermauspopulationen beschäftigt, teilte uns zu dieser Thematik mit, dass Urinspritzer von Fledermäusen und anderen Kleinsäugetern bekanntermaßen im UV-Licht fluoreszieren,³ was die Hypothese von Fledermausmarkern auf der Kuppelausmalung auf den ersten Blick bestärken wür-



Abb. 1a Caritas, Detail im Auflicht.



Abb. 1b Caritas, Detail im UV-Licht. Im ultravioletten Licht (UV) lassen sich auf den Malereien Asams Spritzer erkennen, die im Auflicht nur sehr schwach wahrnehmbar sind. Ursprung und Ursache der Spritzer sollte mittels naturwissenschaftlicher Untersuchungen geklärt werden.

de. Das Phänomen der UV-Aktivität von Säugetierharn wird anderweitig, beispielsweise von Turmfalken, die wie viele andere Vögel im ultravioletten Wellenlängenbereich sehen können, sogar genutzt, um mäuserreiche Wiesenstellen ausfindig zu machen. Im Übrigen war von Helversen mit einer ähnlichen Fragestellung wie der unsrigen bereits vor etwa 35 Jahren im Freiburger Münster konfrontiert. Dort hatten Zwergfledermäuse, die im Schnitzwerk über dem Altargemälde ein Quartier hatten, beim Anfliegen ihrer Behausung Urinspritzer abgegeben, die mögli-

1 Information des LFA (Landesfachausschusses) Fledermausschutz in NRW (<http://www.fledermausschutz.de>)

2 Vgl. den Beitrag Jakobs in diesem Heft.

3 Prof. Dr. Otto von Helversen, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen, Institut für Zoologie II.

cherweise als geruchliche Markierung dienten. Von Helversen merkte in diesem Zusammenhang an, dass die Wahrscheinlichkeit für das Vorliegen von Markern immer davon abhängig ist, inwieweit es einen Grund für die Fledermäuse gibt, einen bestimmten Ort anzufliegen und diesen durch entsprechende Wegweiser zu markieren.⁴ Ein wichtiges Indiz könnte den unmittelbaren Beweis liefern, nämlich der analytische Nachweis von Fledermausurin in der „bespritzten“ Malschicht. Doch nach welcher Substanz soll man suchen? Was ist Fledermausurin che-

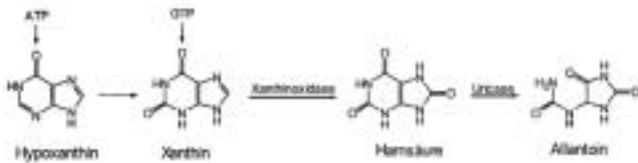


Abb. 2 Abbau der Purinnukleotide zu Harnsäure, die der Mensch im Harn als Urat ausscheidet. Die weitere Umwandlung zu Allantoin vollziehen die nicht zu den Primaten gehörenden Säugetiere, also auch die Fledermäuse.



Abb. 3a, b Entnahme der Probe 0051 in der Sockelzone, in der keine Übermalungen vorgenommen wurden und in der die „Spritzer“ durch mikrobielle Besiedlung bereits im sichtbaren Licht zu erkennen sind.

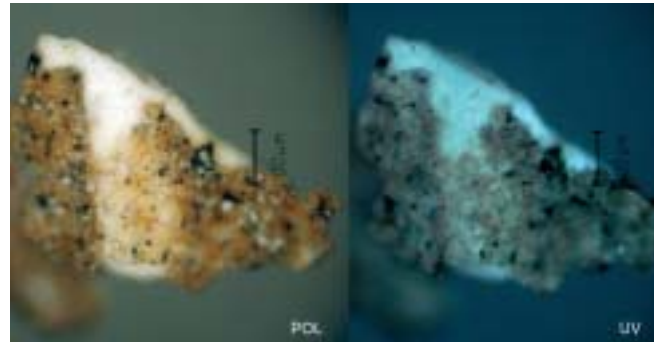


Abb. 4 Links: Aufsicht auf einen Probepartikel mit dem Übergang von Schicht 1 (Mitte) zum dunkelbraunen Belag, Schicht 2 (LM: Lichtmikroskopie /POL: Polarisiertes Licht). Rechts: Bei UV-Anregung ist die Grenzfläche unterhalb abgelöster Malschichtbereiche als helle Stelle wahrzunehmen (LM/UV: UV-Anregung).

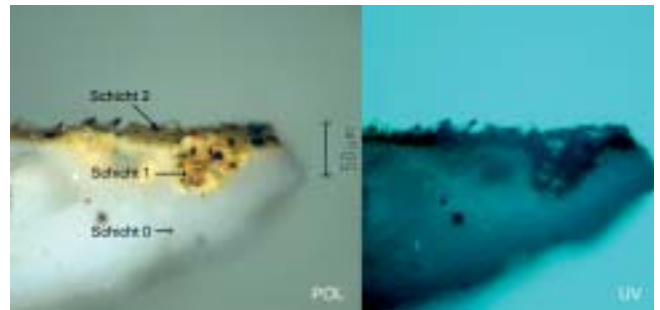


Abb. 5 Links: Anschliff des Putzträgers mit der solide anhaftenden Schicht 1, die bis 50 µm Tiefe im Kalk verankert ist (LM/POL). Rechts: Malschicht 1 ist nicht UV-aktiv und dämpft die Reflexion des Kalks bei UV-Anregung (LM/UV).

misch gesehen? Harnstoff? Im Gegensatz zum Menschen und zu den Primaten endet der Purinstoffwechsel bei den meisten anderen Säugetieren – und somit auch bei Fledermäusen – jedoch nicht mit der Bildung von Harnsäure. Der größte Teil der Harnsäure wird in der Leber unter Einwirkung des Enzyms Uricase in Allantoin umgewandelt (Abb. 002), das schließlich mit dem Harn ausgeschieden wird.⁵ Somit wäre das Vorkommen von Allantoin ein eindeutiges Indiz dafür, dass es sich bei den Spritzern tatsächlich um die Rückstände von Fledermäusen handelt. Die zur Auswertung und „Beweisaufnahme“ ausgewählte Probe 0051 (Abb. 003a, b) wurde aus einem Bereich in der Sockelzone entnommen, der nicht übermalt ist (Bereich C3/B2). Im Gegensatz zur Kuppel, die man in den 1950er Jahren gereinigt hat⁶ und auf der die Spritzerspuren überwiegend nur unter UV-Anregung sichtbar sind,

4 Persönl. Mitteilung von Prof. Dr. Otto von Helversen, 18. 11. 2005.

5 MORIWAKI / YAMAMOTO/HIGASHINO 1999, S. 1321–1340.

6 Persönl. Mitteilung von Dr. Dörthe Jakobs, Landesamt für Denkmalpflege, Regierungspräsidium Stuttgart, Esslingen, 5. 10. 2005.

zeigen sich die Spritzer in der Sockelzone bereits im sichtbaren Licht als verdunkelte Bereiche.⁷

Die naturwissenschaftliche Analyse des Probematerials erforderte eine optische Untersuchung der Oberfläche mittels Licht- und Fluoreszenzmikroskopie sowie physikalisch-chemische Analyseverfahren. Zu letzteren gehört die mikrostratigraphische Klärung der einzelnen Putz- und Fassungsschichten und die spektroskopische Analyse der Rückstände aus den mikrochemischen Extraktionen mittels FT-IR⁸-Mikrospektroskopie. Weiterhin wurde das wässrige Extrakt chromatographisch mittels HPLC vermessen.⁹ Die Probe lässt sich augenscheinlich als Agglomerat aus Kalkmörtelpartikeln beschreiben, deren Oberseite partiell von einem braunen Belag bedeckt ist (Abb. 004).

Eine detaillierte Auskunft über den Schichtenaufbau erhält man erst über den Querschliff der eingebetteten Probe (Abb. 005). Dabei lassen sich zusätzlich zur Kalkmörtelschicht zwei weitere Malschichten feststellen. Zunächst zur „stratigraphischen Bestandaufnahme“ der Probe.

Kalkmörtelschicht (Schicht 0)

Das Trägermaterial selbst ist als Kalkmörtel anzusprechen, der als Zuschlagstoffe schlecht gerundeten bis gebrochenen Quarz, Schichtsilicate, Feldspäte und Gesteinsbruch enthält. Bei dem Bindemittel handelt es sich damit um fast reines Calciumcarbonat mit einem geringen Dolomitanteil. Zudem wurde als organischer Zusatz Protein und etwas Öl beigegeben.

Der Putz ist in der Regel von einer Malschicht überzogen; nur an Stellen, an denen der Untergrund frei zutage tritt, liegt eine dünne Sinterhaut auf (5 µm). Auffallend ist der unverwitterte Zustand der carbonatischen Grenzfläche, in der die Gehalte an Gips und Calciumoxalat verschwindend gering sind.

Helle ockerfarbene Malschicht (Schicht 1)

Unmittelbar auf dem Kalk liegt eine helle ockerfarbene Malschicht, deren Dicke variabel ist und die den Pinselduktus widerspiegelt (s. Abb. 004 und 005). Die Malschicht haftet sehr gut am Träger und ist bis in eine Tiefe von ca. 50 µm im Putzrelief anzutreffen, was auf einen Auftrag der Malschicht in den feuchten Untergrund schließen lässt. Das Bindemittel enthält neben Kalk ein Protein mit Ölzusatz. Die UV-Aktivität der Malschicht ist gering.

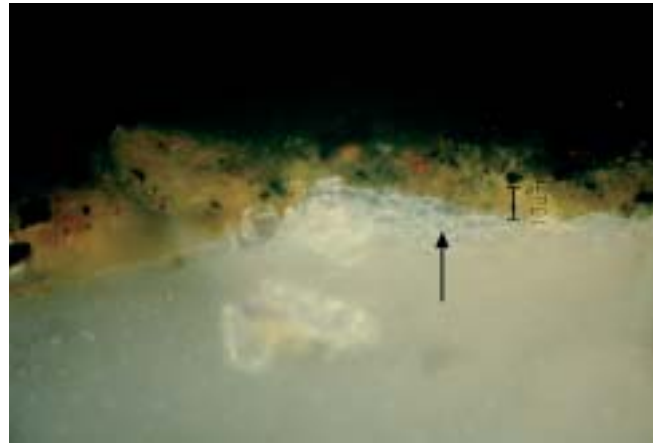


Abb. 6 Unterhalb der sich ablösenden Schicht 2 ist die Grenzfläche in Calciumoxalat umgewandelt (LM/POL).

An Pigmenten sind Ockerphasen (rot, braun und gelb) und Holzkohle enthalten. In Agglomeraten ist der organische Bindemittelzusatz tiefbraun. Im Gegensatz zum Putz enthält die Oberfläche der Malschicht einen geringen Anteil an sekundären Korrosionsprodukten: Neben einer geringen Menge Gips (atmosphärisch induzierte Korrosion) lässt sich insbesondere Calciumoxalat nachweisen, das verstärkt unterhalb des folgenden dunkelbraunen Belags anzutreffen ist und auf die mikrobiell induzierte Umwandlung von Kalk durch Oxalsäure zurückgeht (Abb. 006).

Dunkelbrauner Belag/Spritzer (Schicht 2)

IR-spektroskopisch und mikroskopisch ist der dunkelbraune Belag mit der hellen, ockerfarbenen Malschicht zu korrelieren. Es handelt sich zweifelsfrei um eine Schicht, in der Protein (tierischer Leim) als Bindemittel dominiert und die einen Öl/Harz-Zusatz enthält (Tempera-System). Die UV-Aktivität ist im Vergleich zur hellen ockerfarbenen Malschicht (Schicht 1) aufgrund des insgesamt höheren Anteils an organischem Bindemittel größer. Die Pigmentausmischung zeigt sich – mit Ausnahme des höheren Holzkohleanteils – wiederum mit Schicht 1 identisch (Abb. 007). Das Bindemittel ist heute überformt bzw. abgebaut; selbst der Kalkanteil geht praktisch gegen Null. Dagegen ist Calciumoxalat signifikant erhöht, während der Gipsanteil auffallend gering ist.

Die Ursache der Malschichtumwandlung ist im massiven mikrobiellen Befall der Seccoschicht zu suchen. Lichtmikroskopisch lässt sich entsprechend eine starke Kontamination mit braunen Pilzen feststellen. Der Befall betrifft in abgemilderter Form auch die hellockerfarbene Malschicht (Schicht 1), wobei das Mikrobenspektrum anders zusammengesetzt ist: Hier überwiegen farblose Hyphomyceten (Abb. 008). In beiden Fällen liegen jedoch säurebildende Schimmelpilze vor, deren Oxalsäureausschüttung das Calciumcarbonat der Malschicht zu über 80 % in

⁷ Vgl. hierzu auch den Beitrag Warscheid in diesem Heft. Das dunkle Erscheinungsbild erklärt sich aus dem biologischen Befall.

⁸ FT-IR-Mikrospektroskopie: Fourier-Transformationsspektroskopie-Infrarot-Mikrospektroskopie.

⁹ HPLC: High Performance Liquid Chromatography, Detektor: UV 210 nm, 16AUFS.



Abb. 7 Schicht 2 ist eine von Pigmenten dominierte Malschicht mit einer Dicke von 80 bis 150 µm. Vor allem der hohe Holzkohleanteil ist auffällig (LM/POL).



Abb. 9 Aufsicht auf einen Probestückchen mit dem dunkelbraunen Belag, der sich vom Träger abrollt (LM/POL).

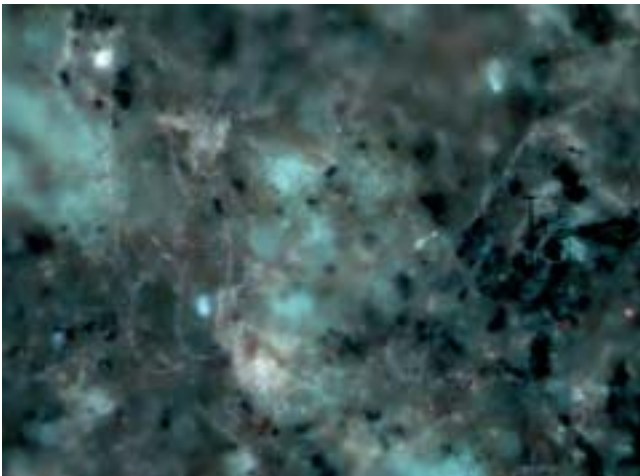


Abb. 8 Unter UV-Anregung sind die farblosen Pilzmycelien auf den Malschichten zu sehen (LM/UV).



Abb. 10 Nach Extraktion und Reinigung von Schicht 2 wird die Rissstruktur mit der bunten Pigmentierung von Schicht 1 sichtbar (LM/POL).

Calciumoxalat überführt hat. Der Abbauprozess muss sehr rasch nach dem Aufbringen der Malerei erfolgt sein, denn im Unterschied zu der hellockerfarbenen Malschicht wurde in der Folgezeit praktisch kein Kalk in Gips umgewandelt, sondern primär Oxalat gebildet. Hinzuweisen ist auf die spannungsreiche Verformung des Belages (Spritzer), der über keine sonderlich gute Anbindung an den Untergrund verfügt und zudem eine Vielzahl von Schwundrissen aufweist, die wiederum von Sekundärkristallisationen verfüllt sind. Die Schicht löst sich unter Abtrennung der Putzgrenzfläche bzw. der UV-inaktiven Malschicht ab (Abb. 009 und 010). Die Dicke der von Calciumoxalaten bestimmten Umwandlungszone beträgt 3 bis 8 µm, so dass optisch kaum Unterschiede wahrzunehmen sind. Bei UV-Anregung kann dies jedoch durch die Reflektion des Kalks zu einer optischen Aufhellung führen.

Zwischen der hellockerfarbenen Malschicht und dem dunkelbraunen Überzug sind keine Schmutzhorizonte festzustellen. Da zudem die Bindemittel und die Ausmischung sowie die Art der Pigmente gut übereinstimmen, sind beide Schichten mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit einer Zeitstellung zuzuordnen.

Fazit

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass der Kalkmörtelputz (Schicht 0) auffallend gut erhalten und weder durch Gips- noch Oxalatumwandlung korrosiv verändert ist. Im Unterschied hierzu zeigt sich die in den frischen Putz gemalte hellockerfarbene Malschicht (Schicht 1), die als organischen Bindemittelzusatz tierisches Protein und Öl enthält, durch den Einbau von Gips und Calciumoxalat substanzuell verändert. Die Umwandlungsrate beträgt et-

wa fünfzig Prozent, wobei die Gips- und Oxalatanteile schwanken. Auffallend ist die drastisch ansteigende Calciumoxalatkonzentration unterhalb des dunkelbraunen Überzugs, der als Seccomalerei anzusprechen ist (Schicht 2). Letztgenannte ist von Hyphomyceten befallen, deren Stoffwechselprodukte den Kalk fast vollständig in Oxalat umgewandelt haben. Das organische Bindemittel auf Basis von Proteinen und Öl ist weitgehend abgebaut.

Bei der untersuchten Probe ist das Vorliegen von Fledermausrückständen definitiv auszuschließen. Auch eine zusätzliche zur IR-spektroskopischen Vermessung durchgeführte Analyse des wässrigen Probenextraktes mittels HPLC erbrachte kein Ergebnis, das auf Stoffwechselprodukte hinweisen könnte. So konnte weder IR-spektroskopisch noch flüssigkeitschromatographisch Allantoin nachgewiesen werden. Die sehr geringe Probemenge lässt jedoch keine eindeutige Aussage zu. Zudem wäre

eine mikrobielle Zersetzung des Allantoin nicht auszuschließen.

Die parallel durchgeführte stratigraphische Untersuchung erlaubt aber den Schluss, dass die dunkelbraunen „Spritzer“ mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht auf Fledermaus-Urin zurückzuführen sind, denn diese sind zweifelsfrei Reste einer bindemittelreichen Farbe, die technologisch mit der Malschicht auf dem Putz übereinstimmt; lediglich der Anteil an organischem Bindemittel (tierisches Protein/Öl) ist höher. Durch mikrobiellen Einfluss wurde der Kalk in Calciumoxalat umgewandelt. Dabei muss die Oxalsäureproduktion so reichlich gewesen sein, dass selbst die darunter liegende hellbraune Tünche und die carbonatische Oberfläche des Trägers angegriffen wurden, was zur Ablösung der Grenzfläche im Mikrometermaßstab führte.