



Stellungnahme zu arsenbelasteten historischen Büchern

1. Einleitung

Nachdem bekannt wurde, dass historische Bücher, insbesondere des 19. Jahrhunderts, mit Arsen belastet sein können [1; 2], melden aktuell immer mehr Bibliotheken deutscher Universitäten und Landesbibliotheken, dass eventuell betroffene Bücher aus den öffentlich zugänglichen Beständen entfernt und sicher untergebracht werden [3; 4].

Die potentielle Belastung der historischen Bücher mit Arsen kann sowohl für die Nutzerinnen und Nutzer als auch für Arbeitende in den Bibliotheken relevant sein. Diese Stellungnahme fasst den aktuellen Kenntnisstand zusammen, um einen Rahmen für eine gesundheitliche Bewertung und Handlungsempfehlungen zum Umgang mit historischen Büchern zu geben.

2. Arsenhaltige Verbindungen und ihre Toxizität

Arsen ist ein Halbmetall, es zählt zu den Umweltschadstoffen und ist durch natürliches Vorkommen und menschliche Aktivitäten weit verbreitet [5].

Die Toxizität anorganischer und organischer Arsenverbindungen hängt stark von deren Löslichkeit und der Bindungsform des enthaltenen Arsens ab. Im Allgemeinen ist Arsen in der Oxidationsstufe +3 giftiger als in der Oxidationsstufe +5. Hochgiftig ist die gasförmige Verbindung Arsenwasserstoff (Arsan), die durch Wasser- oder Säurekontakt aus Arseniden entsteht. Akute, d.h. nach kurzem Kontakt auftretende, gesundheitliche Effekte einer Arsenvergiftung sind – abhängig von der Höhe der Dosis - z.B. Reizwirkung auf Augen, obere Atemwege und Haut, Übelkeit, Erbrechen, Krämpfe, Durchfälle, Koliken, Blutungen bis hin zu Nieren- und Kreislaufversagen oder Tod. Chronische Effekte, die nach mehrmonatiger regelmäßiger Arsen-Intoxikation beobachtet werden, sind z.B. Herz-Kreislauf-Probleme, Atemwegserkrankungen, Nervenschäden oder Krebs.

Für krebserzeugende Stoffe wie Arsen, bei denen eine mutagene, d. h. direkt das Erbgut schädigende Wirkung nachgewiesen wurde, wird prinzipiell keine Wirkungsschwelle festgelegt. Es gibt nur risikobasierte Beurteilungswerte, um die Aufnahme so gering wie möglich zu halten und das Risiko einer Krebsentstehung zu minimieren. Am Arbeitsplatz gelten in Deutschland die entsprechenden

Exposition-Risiko-Beziehungen von $8,3 \mu\text{g As/m}^3$ für das Toleranzrisiko¹ von 4:1000 und $0,08 \mu\text{g As/m}^3$ für ein Akzeptanzrisiko² von 4:100000 [6; 7], im auf EU-Ebene geregelten Lebensmittelbereich wird der sogenannte Margin-of-Exposure (MoE) verwendet, der das Verhältnis zwischen der mittleren Aufnahme und der Dosis, die das Krebsrisiko für Menschen erhöht, abbildet.

Da wir Arsenverbindungen hauptsächlich über Trinkwasser und Lebensmittel aufnehmen [8], gilt es, das zusätzliche krebserzeugende Risiko aus dem Kontakt mit arsenbelasteten Büchern abzuschätzen und in Relation zu setzen.

3. Abschätzung der Aufnahme von Arsen über Bücher

In grünen Arsenfarben (z.B. auf Buchdeckeln, Schriftzügen und Abbildungen) wie beispielsweise dem Schweinfurter, Neuwieder oder Emerald-Grün [8] wurde Arsen in Form von Kupfer(II)-acetat-arsenat(III) verwendet. Scheeles Grün ist saures Kupfer(II)arsenat(III), bei gelben Farbtönen wurde Auripigment (Arsen(III)sulfid) [9] verwendet. Die Originalfarben enthalten somit das problematischere Arsen +3, allerdings können mit der Zeit Bakterien, Feuchtigkeit und Luftsauerstoff dazu geführt haben, dass sich die Arsenverbindungen verändert haben.

Für die quantitative Bestimmung von (Gesamt)Arsen existieren zahlreichen Methoden, die unterschiedlich spezifisch sind. Die schonende Röntgenfluoreszenzanalyse [10] liefert eine generelle Aussage zum Arsengehalt der Oberfläche ohne Spezifizierung der konkreten Verbindung. Wohingegen chromatographische-Analysen von Proben die Art der Arsenverbindungen genauer bestimmen können [9].

Messungen auf Buchoberflächen ergaben bei verschiedenen Farben Arsengehalte im Bereich von einigen Hundert bis Tausend $\mu\text{g/cm}^2$ (453 oder $8709 \mu\text{g Arsen/cm}^2$ nach Angaben in [10]). Zur direkten Aufnahme über die Haut beim Menschen gibt es keine Daten. Eine Abschätzung kann aber sowohl aus einem Versuch mit Rhesusaffen ($<1\%$ des Arsens aus belastetem Boden in acht Stunden über die Haut aufgenommen [11]) sowie aus einem Labormodel mit künstlicher Haut gemacht werden ($\sim 3\%$ aus einer wässrigen Lösung in einer Stunde [12]). In beiden Fällen fand dreiwertiges Arsen (As^{3+}) Verwendung. Die Übertragbarkeit der Ergebnisse aus diesen Studien ist allerdings limitiert, da weder der Kontakt mit einem belasteten Boden noch mit einer wässrigen Lösung dem Umgang mit einem Buch entspricht. Unterstützend können Daten aus einem Wischtest herangezogen werden. Hierbei wurde das Arsen, das an Handschuhen haftete, die beim typischen Umgang mit einem Arsen-belasteten Buch getragen wurden, quantifiziert: $0,57 \mu\text{g/Buchhandhabung}$. Geht man hier als konservative Schätzung von einer Arsen-Aufnahme über die Haut im niedrigen einstelligen Prozentbereich aus, so trägt der Umgang mit Büchern zur Aufnahme von $<10 \text{ ng/Buchnutzung}$ bei. Im Vergleich hierzu liegt unsere tägliche Aufnahme über die Nahrung (z.B. Reis, Trinkwasser [8; 13]) nach Berechnungen der Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) [14] etwa 1000-fach höher: bei $10 \mu\text{g}$ für Erwachsene pro Tag ($0,14$ - $0,15 \mu\text{g/kg Körpergewicht/Tag}$). Diese Aufnahme wird von der EFSA trotz aller verbleibender Unsicherheiten bereits als potenziell gesundheitsgefährdend angesehen.

¹ 4 zusätzliche Tumoren in 1000 Personen gelten als gesellschaftlich tolerabel.

² 4 zusätzliche Tumoren in 100.000 Personen gelten als gesellschaftlich akzeptabel.

Unabhängig von der zu hohen Hintergrundbelastung durch die Nahrung, muss zusätzlich zur dermalen Aufnahme bei arsenbelasteten Büchern das Einatmen arsenbelasteter Stäube betrachtet werden. Messungen hierzu schwankten erheblich, je nach Bibliothek und Buchbestand konnte kein Arsen oberhalb der Nachweisgrenze ($<0.1 \mu\text{g}$ Gesamtarsen/ m^3 , $0,01\mu\text{g}$ Arsan/ m^3 [15]) gemessen werden. Die Werte sensitiverer Methoden lagen bei $6,3$ und $6,7 \text{ ng}/\text{m}^3$ [16] und damit deutlich unter dem Akzeptanzwert von $0,86 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nach TRGS 910. Der Akzeptanzwert ist so definiert, dass sein Erreichen ein zusätzliches Krebsrisiko von $4/100.000$ Fällen bewirken könnte. Somit trägt nach den vorliegenden Daten auch die Aufnahme über die Atemluft nicht wesentlich zur Gesamtarsenbelastung mit Arsen bei.

Zur genauen Beurteilung der Situation in einer Bibliothek sind jedoch detaillierte Kenntnisse über den Bestand notwendig, etwa die Übertragung von Arsenverbindungen auf benachbart stehende Bücher, sowie die neu gebildeten Arsenverbindungen durch mikrobielle Umwandlung.

4. Fazit

Mit Blick auf die Gesamtbelastung mit Arsen kann festgehalten werden, dass der Beitrag über Bücher verhältnismäßig gering ist. Wie bereits 2015 ausgeführt [17] ist die allgemeine Belastung mit Arsen bereits in Bereichen, in denen ein erhöhtes Krebsrisiko nicht auszuschließen ist. Insofern sind Maßnahmen zur Verringerung der Exposition angebracht. Die Kommission Bestandserhaltung des deutschen Bibliotheksverbandes hat in ihrem Informationsschreiben vom Dezember 2023 eine Handlungsempfehlung für den Umgang mit möglicherweise Arsen-belasteten Buchbeständen herausgegeben [1], der sich die Beratungskommission der GT basierend auf den aktuellen Aufnahmeabschätzungen grundsätzlich anschließt:

- Bestandserfassung und fachkundige Gefährdungsanalyse als Grundlage weiterer Maßnahmen
- Tragen von Kitteln, Handschuhen und ggfs. Atemschutzmaske
- Reinigung oder einmalige Schutzunterlagen auf den Buchablageflächen
- Umlagerung oder Einzelverpackung der betroffenen Bücher
- Digitalisierung alter Bestände

Ergänzend könnte nach Prüfung des Einzelfalls kann ggf. ein Human-Biomonitoring in Erwägung gezogen werden.

[1] dbv-Kommission Bestandserhaltung **2023**, DOI: 10.1515/bd-2023-0068.

[2] CAU Kiel, *Universitätsbibliothek testet Bände des 19. Jahrhunderts*, https://www.uni-kiel.de/de/universitaet/detailansicht/news/20230405-arsen-unibib?sword_list%5B0%5D=2022&cHash=b6a4bc96435a536229d72e500b94a39e#.

[3] WDR, *Mögliche Arsenbelastung: Unis sperren und prüfen tausende Bücher*, <https://www1.wdr.de/nachrichten/westfalen-lippe/arsen-uni-bibliothek-bielefeld-100.html>, **08.03.2024**.

- [4] Deutschlandfunk nova, *Tausende Bücher unter Arsenverdacht*, <https://www.deutschlandfunknova.de/nachrichten/uni-bibliotheken-tausende-buecher-unter-arsen-verdacht>.
- [5] D. Arcella, C. Cascio und J. Á. Gómez Ruiz, *EFSA journal. European Food Safety Authority* **2021**, 19, e06380, DOI: 10.2903/j.efsa.2021.6380.
- [6] Ausschuss für Gefahrstoffe, *Technische Regeln für Gefahrstoffe: Tätigkeiten mit krebserzeugenden Metallen und ihren Verbindungen (TRGS 561)*, **2017**.
- [7] Ausschuss für Gefahrstoffe, *Technische Regeln für Gefahrstoffe: Risikobezogenes Maßnahmenkonzept für Tätigkeiten mit krebserzeugenden Gefahrstoffen (TRGS 910)*, **2014**.
- [8] Beratungskommission der deutschen Gesellschaft für Toxikologie **2016**.
- [9] M. S. Reid, K. S. Hoy, J. R. Schofield, J. S. Uppal, Y. Lin, X. Lu, H. Peng und X. C. Le, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2020**, 123, 115770, DOI: 10.1016/j.trac.2019.115770.
- [10] S. Werner, E. Nies, S. Perters, K. Pitzke, J. Hitz, A. Kraus, S. Reuther und C. Franzen, *GrdL* **2019**, 79, 57–66, DOI: 10.37544/0949-8036-2019-03.
- [11] T. Arndt und K. Stemmerich, *Zur aktuellen Diskussion um mögliche toxikologische Belastungen beim Umgang mit arsenfarben-haltigen Bibliotheksbeständen.*, <https://www.gtfc.org/cms/images/stories/media/tk/Artikel%20von%20Torsten%20Arndt%20und%20Karsten%20Stemmerich%20zu%20Arsen.pdf>, **2024**.
- [12] Yvette W. Lowney, Ronald C. Wester, Rosalind A. Schoof, Colleen A. Cushing, Melanie Edwards, Michael V. Ruby, *TOXICOLOGICAL SCIENCES* 100(2), 381–392 **2007**.
- [13] Bundesinstitut für Risikobewertung, *Fragen und Antworten zu Arsengehalten in Reis und Reisprodukten*, https://www.bfr.bund.de/de/fragen_und_antworten_zu_arsengehalten_in_reis_und_reisprodukten-194346.html.
- [14] D. Schrenk, M. Bignami, L. Bodin, J. K. Chipman, J. Del Mazo, B. Grasl-Kraupp, C. Hogstrand, L. R. Hoogenboom, J.-C. Leblanc, C. S. Nebbia, E. Nielsen, E. Ntzani, A. Petersen, S. Sand, C. Vleminckx, H. Wallace, L. Barregård, D. Benford, K. Broberg, E. Dogliotti, T. Fletcher, L. Rylander, J. C. Abrahamantes, J. Á. Gómez Ruiz, H. Steinkellner, T. Tauriainen und T. Schwerdtle, *EFSA journal. European Food Safety Authority* **2024**, 22, e8488, DOI: 10.2903/j.efsa.2024.8488.
- [15] T. Delbey, J. P. Holck, B. Jørgensen, A. Alvis, V. H. Smith, G. M. Kavich, K. A. Harmon, B. F. Dorch und K. L. Rasmussen, *Herit Sci* **2019**, 7, DOI: 10.1186/s40494-019-0334-2.
- [16] J. Bruns, K. Helmkamp und R. Sindt, *Bibliotheksdienst* **2023**, 57, 487–502, DOI: 10.1515/bd-2023-0068.
- [17] U. Gundert-Remy, G. Damm, H. Foth, A. Freyberger, T. Gebel, K. Golka, C. Röhl, T. Schupp, K.-M. Wollin und J. G. Hengstler, *Archives of toxicology* **2015**, 89, 2219–2227, DOI: 10.1007/s00204-015-1627-1.

Foto von Foto von Dana Ward auf Unsplash

