

Gerhard Banik

Studiengang Restaurierung und Konservierung von Graphik, Archiv- und Bibliotheksgut,
Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart

Für die Entsäuerung großer Bestände von Archiv- und Bibliotheksgut unter Einsatz technischer Verfahren gibt es derzeit in Europa acht kommerzielle Anbieter, die in der Tabelle 1 angeführt sind.

ArchivarInnen und BibliothekarInnen stehen damit vor der Aufgabe, die angebotenen Dienstleistungen zu beurteilen bzw. deren Anwendbarkeit in mehrfacher Hinsicht für die eigenen Bestände zu überprüfen. Dabei gilt es zunächst zu klären, welche Sammlungsbestände überhaupt einer präventiven Entsäuerungsbehandlung bedürfen, und welche Verfahren sich dafür am besten eignen.

Die Leistungsfähigkeit der Verfahren in physikalisch - chemischer Hinsicht

Die Beurteilung der Leistungsfähigkeit der Papierentsäuerungstechnologien war bis vor Kurzem problematisch. Die hierfür herangezogenen Standard – Prüfverfahren: *pH im Kaltextrakt*, *Oberflächen-pH*, *Bestimmung der Alkalische Reserve*, *Bruchkraft nach Falzung* und *Nullspannkraft* sind nur bedingt aussagekräftig und nur materialzerstörend unter Einsatz erheblicher Probenmengen durchführbar. Bereits 1994 hat K. B. Hendriks eindrucksvoll dargestellt, dass mit diesen Prüfverfahren eine Einschätzung der chemischen Stabilität von Papier oder gar seines Alterungsverhaltens nicht möglich ist.

Erst mit einer neu entwickelten, zerstörungsfreien Analysentechnik gelingt es, die Entsäuerungsleistung marktgängiger Massenentsäuerungsverfahren zu überprüfen und vergleichend abzuschätzen (Doering et. al. 2001). Die Methodik wurde im Rahmen eines durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) in den Jahren 1999 und 2002 finanzierten Projekts zur Evaluierung von Massenentsäuerungsverfahren entwickelt. Sie beruht auf der Bestimmung charakteristischer Leitsubstanzen des Abbaus von Papier, die geeignet sind, Einschätzungen der Gefährdung von Papieren durch Alterungsprozesse zuverlässig zu ermöglichen. *Furfural* und *Essigsäure* wurden als aussagekräftigste Leitsubstanzen identifiziert, wobei das Auftreten von *Furfural* einen sauren Abbau von Cellulose anzeigt, *Essigsäure* hingegen ein Indikator für den oxidativen Abbau von Cellulose ist. In die Untersuchungen wurden insgesamt fünf verschiedene marktgängige Verfahren einbezogen, die in Tabelle 1 fett markiert sind.

Nur bei den durch Flüssigphasen-Verfahren wie das PAPERSAVE®- (*Battelle*, *ZFB*) und das Bückeburger-Verfahren (*Neschen AG*) entsäuerten Papieren werden die im Papier vor der Behandlung vorliegenden sauren Komponenten durch die jeweilige Entsäuerungschemikalie in ausreichendem Maße neutralisiert.

Den geringsten Anstieg in der Signalintensität der für den sauren Abbau der Cellulose charakteristischen Leitsubstanz *Furfural* bei einer sich an die Entsäuerung anschließenden künstlichen Alterung weisen Papierproben auf, die entweder mit dem wässrigen Bückeburger-Verfahren (*Neschen AG*) oder mit dem nichtwässrigen PAPERSAVE® - Verfahren bei Battelle in Eschborn behandelt worden sind. Hingegen wurde bei den am *ZFB* behandelten Papieren bereits nach deutlich kürzerer künstlicher Alterung eine ansteigende Signalintensität von *Furfural* festgestellt, was auf eine im Vergleich geringere Effektivität der Entsäuerung hinweist.

- Die Befunde legen bei aller gebotenen Vorsicht den Schluss nahe, dass wässrige und nichtwässrige Flüssigphasenprozesse zu vergleichbaren Resultaten bei der technischen Papierentsäuerung führen aber auch, dass Entsäuerungsbehandlungen bei vergleichbarem technischen und chemischen Ablauf (PAPERSAVE® bei *Battelle* bzw. beim *ZFB*) nicht notwendigerweise zu qualitativ gleichen Resultaten führen. Eine einheitliche Qualitätssicherung für alle marktgängigen Verfahren erscheint daher dringend geboten.
- Die Untersuchungen der mit Trocken-Verfahren (Bookkeeper® bzw. Libertec®) behandelten Papiere lassen den Schluss zu, dass die Neutralisierung saurer Komponenten im Papier mit einem Trocken- Verfahren im Vergleich zu einem Flüssigphasenprozess signifikant weniger effizient gelingt.

Essigsäure - die Leitsubstanz für den oxidativen Abbau von Cellulose - wird aus Papieren durch das PAPERSAVE® - Verfahren (*Battelle*, *ZFB*) nahezu vollständig entfernt. Das Bückeburger-Verfahren (*Neschen* AG) ist diesbezüglich vergleichbar effektiv. Bei den mit dem Bookkeeper®- und Libertec® - Verfahren behandelten Papieren dagegen bleibt Essigsäure auch unmittelbar nach der Entsäuerung in signifikanter Menge nachweisbar.

Die im Zuge einer künstlichen Alterung nach der Entsäuerung erneut einsetzende Bildung von Essigsäure, d.h. die durch Oxidation sich langsam vollziehende „Wiedersäuerung“ von Papier vermag keines der überprüften Entsäuerungsverfahren wirksam zu unterdrücken.

Tabelle 1: Zusammenstellung der derzeit in Europa kommerziell angebotenen technischen Verfahren zur Papierentsäuerung.
Fett: durch Bestimmung charakteristischer Leitsubstanzen (Furfural und Essigsäure) bezüglich ihrer Wirksamkeit untersuchte Verfahren
 (DFG Abschlußbericht, Teil 1 (2002): 14, modifiziert).

Flüssigphasenverfahren (organische Lösemittel)		
Papersave Battelle Ingenieurtechnik GmbH, Eschborn	Papersave ZFB Zentrum für Bucherhaltung GmbH Leipzig	papersave swiss*) Nitrochemie Wimmis AG (NCW) Wimmis (CH)
Vorgang: Magnesium - Titanalkoxid in Hexamethyldisiloxan (HMDO) (nichtwässriger Tränkprozess)		
CSC Book Saver® process Terassa (Sp)		
Vorgang: Carbonisiertes Magnesiumpropylat in 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpentan (HFC 227) (nichtwässriger Tränkprozess)		

Trockenverfahren	
Bookkeeper, Archimascon Heerhugowaard (NL)	Libertec Bibliotheksdienst GmbH Nürnberg
Vorgang: Sub-mikrones Magnesiumoxid, dispergiert in Perfluor-Alkan (nichtwässriger Infiltrationsprozess)	Vorgang: Aufbringen von Calciumcarbonat und Magnesiumoxid submikron im Luftstrom
	SOBU Nürnberg
	Vorgang: Aufbringen von Calciumcarbonat und Magnesiumoxid submikron im Luftstrom

Wässrige Einzelblattverfahren
Neschen AG Bückeberg („manuell“) Berlin, Dahlwitz-Hoppegarten (vollmaschinell) Kleinkonservierungsanlage C 900 (Schempp Kornwestheim)
Vorgang: Farbstoff-Fixierung mit polyionischen Agenzien, Entsäuerung mit Magnesiumhydrogencarbonat (wässrig) anschließende Papierverfestigung mit Methylcellulose, in mehreren aufeinanderfolgenden Immersions- und Trocknungsschritten Bei den vollmaschinellen Verfahren sind Farbstoff-Fixierung, Entsäuerung und Papierverfestigung in einem Kombinationsbad zusammengefasst.

*) Das papersave swiss Verfahren konnte aus technischen Gründen nicht durch Bestimmung charakteristischer Leitsubstanzen (*Furfural und Essigsäure*) bezüglich seiner Wirksamkeit untersucht werden. Es kann aber angenommen werden, dass eine gleichwertige Entsäuerungsleistung wie bei den beiden untersuchten deutschen Papersave Anbietern erreicht wird.

Bestandsauswahl, Qualitätssicherung und Infrastruktur

Die heute eingesetzten Verfahren unterscheiden sich, abgesehen von Chemismus und Verfahrenstechnik (Blüher und Vogelsanger (2001) 981-989), dadurch voneinander, dass sie in unterschiedlicher Weise Veränderungen am Behandlungsgut verursachen können z. B.:

- Bei Flüssigphasen-Verfahren im organischen Medium neigten einige Farbstoffe zum Ausbluten. Besonders empfindlich sind rote Farbstoffe, die in den unterschiedlichsten Materialien u.a. textilen Einbänden, Druckfarben, Stempel, Tinten. auftreten.
- Papiere bzw. Bücher, die mittels Trockenverfahren entsäuert wurden, zeigten als größte Auffälligkeit puderige weiße Ablagerungen auf Einband- und Papieroberfläche, welche die Lesbarkeit und Benutzbarkeit beeinträchtigen können. Bei diesen Ablagerungen handelt es sich sehr wahrscheinlich um Magnesiumoxid.
- Mechanische Schäden oder Deformationen an Einband und Papier, Verwellungen oder Vergilbung der Papiere oder Verklebungen von Seiten wurden nach allen Behandlungen beobachtet.

Trotzdem lässt sich feststellen, dass die zur Verfügung stehenden Verfahren zur Entsäuerung heterogener Bestände von Archiv- und Bibliotheksgut sich dann eignen, wenn sie *einerseits* in Kenntnis ihrer verfahrenstechnischen Besonderheiten ausgewählt werden und *andererseits* sammlungsintern Arbeitsabläufe und Kriterien für die Auswahl von Beständen festgelegt werden, wobei folgende Punkte Berücksichtigung finden sollten:

- Möglichst eindeutige Festlegung der Behandlungsziele.
- Definition von Qualitätskriterien unter Einbeziehung der Anbieter.
- Erstellung eines möglichst allgemein anwendbaren Kriterienkatalogs für die Auswahl zu behandelnder Bestände durch den Auftraggeber.
- Definition sammlungsspezifischer Wertigkeiten zur Beurteilung von Veränderungen am Behandlungsgut.
- Schaffung organisatorischer Voraussetzungen für hausinterne Vor- und Nacharbeiten.
- Intensive und kontinuierliche Zusammenarbeit der Auftraggeber mit den Anbietern.

Vielfach wird heute noch seitens der Sammlungen erwartet, dass Anbieter innerhalb relativ kurzer Zeiträume und ohne größeren hausinternen Aufwand ausgewählte Bestände von Archiv- und Bibliotheksgut behandeln können.

Zu dieser Erwartungshaltung ist festzustellen, dass in den Sammlungen zahlreiche Arbeiten vor und nach der Entsäuerung von Teilbeständen anfallen, die nur in begrenztem Ausmaß von externen Partnern übernommen werden können. Sie sind aber notwendiger Bestandteil eines jeden Massenentsäuerungsprogramms und entscheidend für die Qualität der Ergebnisse. Die jährliche Leistung bei der Entsäuerung von Sammlungsbeständen wird somit zu einem wesentlichen Teil von den vorhandenen Arbeitskapazitäten der jeweiligen Sammlung bestimmt. Insbesondere erforderlich ist es, interne und externe Arbeitsleistungen effizient aufeinander abzustimmen, damit das Bearbeitungsziel der Entsäuerung, d.h. der vorbeugenden chemischen Stabilisierung inhomogener Bestände auf einem hohen Qualitätsniveau erreicht werden kann.

Bei Schaffung der notwendigen organisatorischen Voraussetzungen für den Einsatz technischer Verfahren zur Papierentsäuerung lassen sich vor allem durch Definition von Behandlungszielen und Einführung eines Qualitätsmanagements mit der heute verfügbaren Technologie der Papierentsäuerung qualitativ sehr gute Resultate erzielen. Auf der Grundlage definierter Arbeitsabläufe wird das Risiko von Beschädigungen durch die Entsäuerungsmaßnahmen eingrenzbar und es sind Voraussetzungen für technische Weiterentwicklungen sowie die Optimierung der Verfahrensabläufe gegeben.

Leider lassen sich weder *ein allgemein* gültiger Kriterienkatalog zur Auswahl von Beständen noch *ein universell* anwendbares Modell für Arbeitsabläufe und Logistik erstellen, weil je nach Zusammensetzung und Materialqualität des Behandlungsguts unterschiedliche Ausgangsvoraussetzungen vorliegen für die keine generellen Lösungsansätze formulierbar sind. Es kann aber auf adaptierbare Basismodelle zurückgegriffen werden, wie sie in Abbildung 1 für die Erstellung von Auswahlkriterien bzw. in Tabelle 2 für die Strukturierung eines internen Arbeitsablaufs angeführt sind.

Ein großes Problem für die Nutzer der technischen Verfahren zur Papierentsäuerung stellt die zur Zeit (noch?) nicht standardisierte und zumeist unzureichende Dokumentation der Prozessabläufe dar. Daten zur Effektivität bzw. zur Qualität einer Entsäuerung - so diese dem Kunden überhaupt in Behandlungsprotokollen zur Kenntnis gebracht werden – sind für diese kaum interpretierbar. Das gilt vor allem bezüglich der Homogenität der Behandlung, d.h. der Verteilung und Konzentration der in das Papier eingebrachten alkalischen Reserve. Qualitative Vergleiche der verschiedenen Entsäuerungsprozesse sind infolge der nicht vergleichbaren Untersuchungs- und Auswertetechniken ebenfalls nicht möglich. Die mangelnde Transparenz macht es ArchivarInnen, BibliothekarInnen und den eingebundenen RestauratorInnen nahezu unmöglich, ihrer Aufgabe nachzukommen und die am Markt angebotenen Leistungen zu beurteilen. Naturgemäß führt das zu erheblichen Unsicherheiten bei der Einschätzung der Möglichkeiten von Entsäuerungstechniken. Außerdem ist die Definition von Qualitätsstandards kaum möglich. Es wäre daher ein Desideratum, durch eine Prüfnorm die nachvollziehbare chemisch - physikalische Beschreibung des Behandlungserfolgs von Entsäuerungsverfahren für säurehaltige Druck- und Schreibpapiere zu ermöglichen.

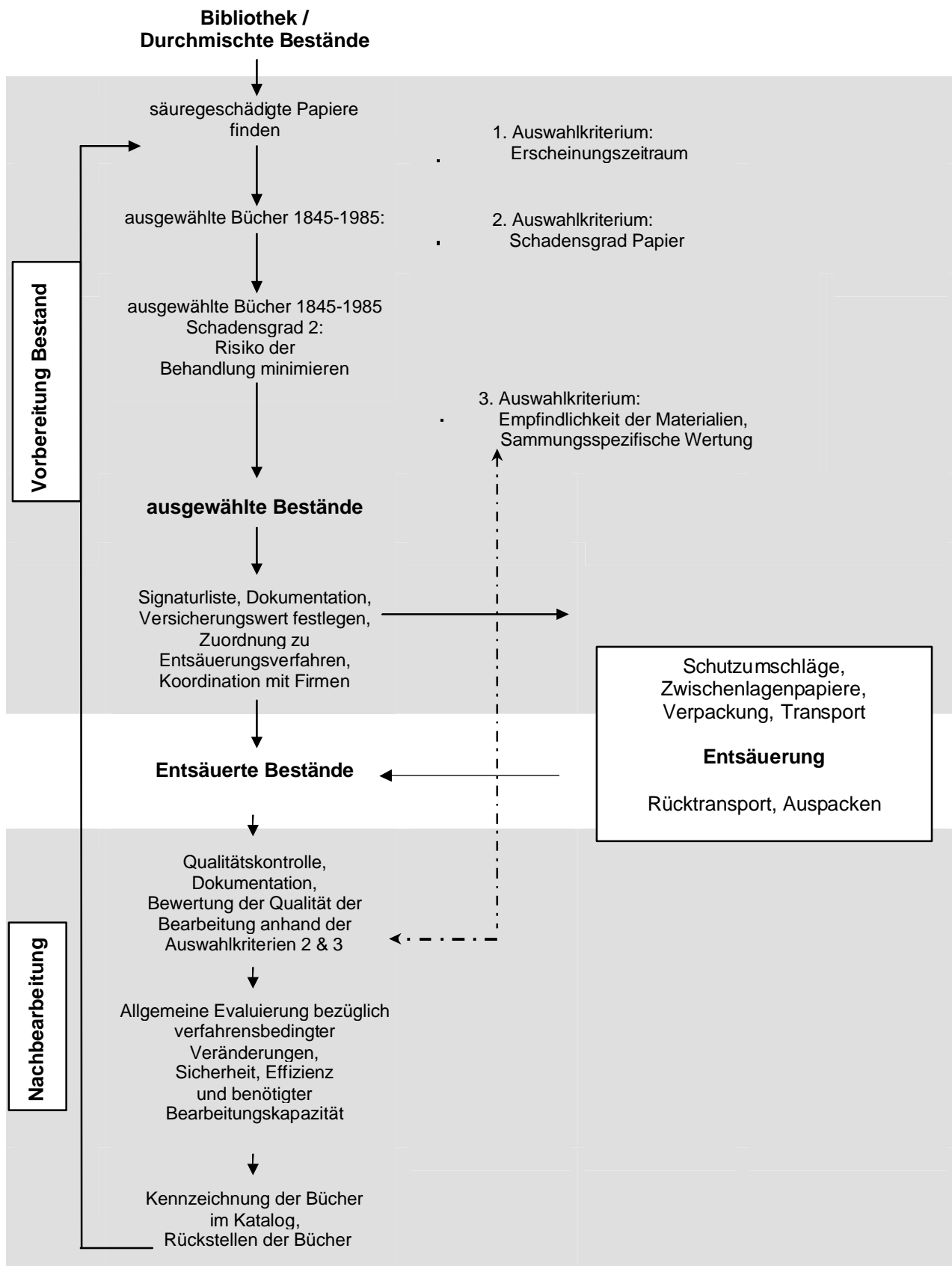
Die detailliertesten analytischen Untersuchungen zur Qualitätskontrolle an Testpapieren wird derzeit von der Nitrochemie Wimmis AG (NCW) (papersave swiss) routinemäßig durchgeführt. Neben Testpapieren werden auch Originale untersucht. Die Behandlungsziele sind in Form von Qualitätsstandards definiert, die in enger Zusammenarbeit mit den Kunden – der Schweizerischen Landesbibliothek und dem Schweizer Bundesarchiv - entwickelt wurden. Die Daten umfassen Angaben zu Konzentration der alkalischen Reserve, der Homogenität ihrer Verteilung, der Farbstabilität der behandelten Papiere sowie Angaben zum Oberflächen-pH. Die kontinuierliche Überprüfung der Behandlungsziele bei Kontrollquoten zwischen 2- 25% je nach Behandlungsgut ermöglicht die Optimierung des Verfahrens und verkleinert die Risiken der Behandlung deutlich.

Die Massenentsäuerung - als verantwortungsbewusst eingesetzte Maßnahme der Bestandserhaltung - stellt in jedem Fall hohe arbeitsorganisatorische Anforderungen an die Sammlungseinrichtungen. Gute Ergebnisse bei der Massenentsäuerung sind nur bei Etablierung einer intensiven Zusammenarbeit aller verantwortlichen Fachkräfte in den zuständigen Abteilungen in Archiven oder Bibliotheken und den Anbietern technischer Verfahren zur Papierentsäuerung erzielbar.

Tabelle 2: Modell für die Erstellung von Auswahlkriterien für ein qualitativvolles Entsäuerungsergebnis an Bibliotheksbeständen.
Modifiziertes Beispiel aus einem Feldversuch an der Universitätsbibliothek Marburg, DFG Abschlußbericht, Teil 2 (2002): 14.

Erscheinungszeit	Nur Bücher, die nach 1845 bzw. vor 1985 entstanden oder gedruckt worden sind, werden entsäuert.
Schadensgrad des Papierabbaus	Papiere mit Kategorie 1 (wenig geschädigte Papiere) werden mit erster Priorität entsäuert Papiere mit Kategorie 2 (<i>deutlich vergilbt, mechanische Stabilität bereits deutlich verringert</i>) werden mit zweiter Priorität entsäuert.
Objektspezifische Einschränkungen	<ul style="list-style-type: none"> • Informationsgehalt und Lesbarkeit der bibliothekarischen Eintragungen (Vorbisitzervermerke, Leihfriststempel, Signaturen u.a.) müssen erhalten bleiben. • Bezüglich eventuell auftretender Verfärbungen der Papiere, z.B. bei Auftreten von Vergilbungserscheinungen durch die Behandlung ist entsprechend sammlungsspezifischer Wertigkeitskriterien zu entscheiden.
Nicht entsäuert werden momentan	<ul style="list-style-type: none"> • Ganzleder- und Ganzpergamenteinbände • Fotografien • Originale Druckgraphik • Buchkünstlerische bedeutende Illustrationen und Karten • Handkolorierte Zeichnungen
Grenzfälle	<ul style="list-style-type: none"> • Bücher, die vereinzelt Fotos enthalten deren Bedeutung dem Text untergeordnet ist, können entsäuert werden.
Vorbeugende Maßnahmen	<ul style="list-style-type: none"> • Bücher mit handschriftlichen Eintragungen von hohem bibliothekshistorischem Wert dürfen nicht in die Massenentsäuerung (betrifft Flüssigphasen-Prozesse) gegeben werden. • Farbige Einbände und Bücher mit farbigen Buchschnitten erhalten Schutzumschläge und Zwischenlagepapiere aus saugfähigem Material als Barriere gegen mögliche Ausblutungserscheinungen. • Bucheinbände mit hohem künstlerischen Wert sowie Erstausgaben müssen aufgrund eventuell spezieller Materialeigenschaften besonders begutachtet werden. • Die mechanische Stabilität der Einbände muss gegeben sein, das betrifft besonders Trockenverfahren aufgrund der Verfahrenstechnik und bei der Manipulation der Bücher.
Nicht tolerierbare Nebenwirkungen (technisch bedingt)	Ausblutungserscheinungen von Farbstoffen überwiegend vorhanden in Einbandgeweben (<i>Flüssigphasen-Prozesse mit organischen Lösemitteln</i>) werden nur in begrenztem Masse gemäss festzulegender Wertigkeitskriterien toleriert. Starke Ablagerungen von Rückständen der Behandlungskemikalien sollen vermieden werden.

Abbildung 1: Modell eines Arbeitsablaufs (Vor- und Nachbearbeitung eines Bestandes) bei Einsatz eines Massenenentsäuerungsverfahrens an Bibliotheksgut. Beispiel aus einem Feldversuch an der Universitätsbibliothek Marburg, DFG Abschlußbericht, Teil 2 (2002): 41 (modifiziert).



Literatur

Hendriks, K. B.

Permanence of Paper in Light of Six Centuries of Papermaking in Europe.

Actes des deuxièmes journées internationales d'études de l'ARSAG, Paris (1994): 131-137.

Doering, T., Fischer, P., Binder, U., Liers, J., Banik, G.

An Approach to Evaluate the Condition of Paper by a Non-destructive Analytical Method.

Advances in Printing Science & Technology, Vol. 27,

Advances in Paper and Board Performance, Proceedings of the 27th Research Conference of IARIGAI, Graz, Austria, 10-13th September 2000, J. A. Bristow ed.,

Pira, Leatherhead (2001): 27-39.

Blüher, A., Vogelsanger, B.

Mass Deacidification of Paper.

Chimica 55 (2001): 981-989.

Kriterien zur Entscheidung über die Anwendbarkeit von Massenkonservierungsverfahren.

Durch die DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft) finanziertes Projekt

III N2 – 55722/98, Projektleiter G. Banik.

Abschlussberichte:

Teil 1 *Analytische Untersuchungen.*

Teil 2 *Einsatz von Massenkonservierungsverfahren für Bibliotheksgut;*

Planung und Logistik erarbeitet an Beständen der Universitätsbibliothek Marburg.

Teil 3 *Vorauswahlkriterien von Massenentsäuerungsverfahren für Bibliotheksgut – am Beispiel einer BehandlungschARGE aus dem Deutschen Literaturarchiv in Marbach.* Stuttgart (2002).