

6.000 Messreihen

MEMOCON

unabhängige
Qualitätskontrollen
bestätigen
hohen Erfolg der
Einzelblattentsäuerung

09-2021

Executive Summary

Ergebnisse aus 14 Jahren unabhängiger Qualitätsprüfungen

memory
to
the
people

Seit 2005 werden innerhalb des Projektes „Landesinitiative Substanzerhalt“ in NRW Einzelblatt- und Blockentsäuerungen für Archive gefördert, in großen Mengen realisiert, und über die Landschaftsverbände Rheinland (LVR) und Westfalen-Lippe (LWL) begleitet.

Die Ergebnisse der permanenten Qualitätskontrollen des LWL an Originalunterlagen wurden jüngst in der Zeitschrift Archivpflege in Westfalen-Lippe 92/ 2020: „*Vierzehn Jahre Massenentsäuerung in nichtstaatlichen Archiven Westfalens im Rahmen der Landesinitiative Substanzerhaltung – Ein (Zwischen-) Fazit*“ vorgestellt und Stichprobenmessungen aus „rund 6.000“ Messreihen über die pH-Werte vor und nach der Entsäuerung diskutiert.

Hierbei wurde versehentlich angenommen, dass die Ergebnisse der Qualitätskontrollen zur Einzelblattentsäuerung und zur Blockentsäuerung vergleichbar wären. Daher wurde lediglich eine gemeinsame Darstellung der pH-Wert-Messungen veröffentlicht, wonach insgesamt 16% der Messreihen nach der Entsäuerung einen pH-Wert von unter 7,0 aufweisen und somit als „*Fehlleistungen*“ eingeordnet wurden.

Im Rahmen der MEMOTHEK-Initiative zur langfristigen Beobachtung der Entsäuerungsleistungen des Einzelblattverfahrens wurden Memocon die rund 2.700 Messreihen zum Einzelblattverfahren übermittelt. Die Auswertung der vorliegenden Messreihen zeigen, dass

- beim Einzelblattverfahren nicht 16%, sondern 3,2% der Messreihen nach der Entsäuerung unter einem pH-Wert von 7,0 liegen,
- interpoliert auf die gesamten Messreihen die Blockentsäuerung bei rd. 24% der Stichproben nach der Behandlung einen sauren pH-Wert von unter 7,0 aufweisen,
- beim Einzelblattverfahren deutlich höhere pH-Werte durch die Entsäuerung erzielt wurden wie bei den Blockverfahren.

Die Auswertung der Messungen an Original-Archivpapieren belegen in Verbindung mit verschiedenen Langzeitbeobachtungen und dem Stand wissenschaftlicher Erkenntnisse, dass

- die Annahme, eine Entsäuerung sei grundsätzlich dann einwandfrei und erfolgreich, wenn Verfahrens- und Routineprüfungen gemäß der Norm DIN 32701 mittels der dort spezifizierten Testpapiere erfüllt werden, nicht den Tatsachen entspricht
- und
- erhebliche Unterschiede in der Leistungsfähigkeit bezüglich der Originaldokumente zwischen dem Einzelblattverfahren und den Blockverfahren bestehen.

Was wurde getestet?

Überprüft wurden gebundene und vereinzelte Archivalien über einen Zeitraum von 14 Jahren (2005-2019) jeweils vor, und unmittelbar nach der Entsäuerung.

Die Stichprobensequenz beträgt 10% bezogen auf Menge der Archivboxen und 0,01% bezogen auf die Menge der Einzeldokumente. Insgesamt wurden folgende Mengen an Archivalien überprüft:¹

	Gesamtmenge (LWL-Angabe)	Blockverfahren (interpoliert)	Einzelblattverfahren (interpoliert)
Archivboxen	60.000	37.280	22.720
Einzelblätter	60.000.000	37.280.000	22.720.000

Die gewählte Stichprobensequenz entspricht den Empfehlungen aus dem „Grundlagenpapier Massenentsäuerung“ und ist für eine eindeutige Bewertung des Behandlungserfolgs ausreichend. Die hohe Anzahl an Prüfmessungen gleicht Messtoleranzen weitgehend aus.

Wie wurde getestet?

Der Oberflächen pH-Wert als Standard

Überprüft wurden Oberflächen pH-Werte in willkürlicher Auswahl, sodass die Messreihen die heterogenen Papierkompositionen von Archivalien gut repräsentieren.

Die pH-Wert-Oberflächenmessung ist aktuell die einzige standardisierte Prüfmethode, die zerstörungsfrei am Original vorgenommen werden kann. Gemessen wird die Konzentration der Wasserstoffionen in einer wässrigen Lösung.

Die Messung unterliegt zwar zahlreichen Einflussfaktoren, wie zum Beispiel Oberflächenleim oder Schmutz, dennoch kann man eindeutig die für die Entsäuerung maßgeblichen pH-Wertbereiche feststellen. Mit der vorliegend hohen der Anzahl an Messungen werden typische Messtoleranzen ausgeglichen.

Da die alkalische Reserve nicht zerstörungsfrei ermittelt werden kann, ist der Interpretation der Messwerte aus dem pH-Wert für die alkalische Reserve in der Praxis von Bedeutung.

Der pH-Wert gibt indirekt Aufschluss über die eingebrachte alkalische Reserve: alle Werte über dem neutralen Punkt von pH 7,0 geben einen Hinweis auf eingebrachte Alkalien, da bis zu einer alkalischen Reserve von 0,2% MgCO₃ ein linearer Zusammenhang zwischen alkalischer

¹ Hochrechnung auf Basis der Angaben des LWL: 1 Archivbox = 1.000 Papiere, Stichprobe alle 10 Archivboxen

Reserve und Oberflächen-pH-Wert besteht. Restauratoren haben vormals als Behandlungsziel daher einen pH-Wert von 7,5 benannt.

Hohe pH-Werte lassen daher auf ausreichende alkalische Reserven schließen, die die Papiere vor einer vorzeitigen Rückversäuerung schützten.

Umgekehrt gilt, dass pH-Werte unter 7,0 nach der Entsäuerung belegen, dass die Grundanforderung, die Neutralisierung von vorhandenen Säuren, nicht erfüllt wurde und keine (ausreichende) alkalische Reserve eingebracht wurde.

Für die Ermittlung der erbrachten Entsäuerungsleistung ist die Messung des pH-Wertes an Originaldokumenten daher unerlässlich.

Bei korrekter Anwendung und angemessen hoher Stichprobensequenz können eindeutige Aussagen zur Qualität der Entsäuerungsleistung getroffen werden.

Interpretationshilfe: pH-Wert Messungen unmittelbar nach der Entsäuerung

	Neutralisierung von Säuren	alkalische Reserve	nachhaltige Wirkung
pH-Wert unter 7,0	nicht (vollständig) erfolgt	nicht ausreichend	nicht gegeben
pH-Wert unter 7,6	erfolgt	bedingt ausreichend	bedingt gegeben
pH-Wert über 7,6	erfolgt	ausreichend	gegeben

Messreihen zeigen eindeutige Leistungsunterschiede

Getrennte Betrachtung von Block- und Einzelblattentsäuerung

nach der Entsäuerung	Gesamtdarstellung (LWL)	Block verfahren	Einzelblatt verfahren
pH-Werte über 8,6	ca. 28,4 %	ca. 11,7 %	60,3 %
pH-Werte über 8,1	ca. 51,6 %	ca. 34,9 %	80,7 %
pH-Werte über 7,6	ca. 72,2 %	ca. 59,7 %	93,2 %
pH-Werte unter 7,6	ca. 27,8 %	ca. 40,3 %	6,8 %
pH-Werte unter 7,0	16,0 %	ca. 23,8 %	3,2 %

Die Auswertung und Interpolierung der Werte zeigen abweichend zur Gesamtdarstellung eindeutige Unterschiede zwischen den Entsäuerungsverfahren.

Neben den signifikanten Unterschieden in der Neutralisierung von Säuren (pH-Wert unter 7,0: 3,2% zu ca. 23,8%) gilt das ebenso für die erreichbare Höhe der pH-Wertbereiche (pH-Wert über 8,6: 60,3% zu ca. 11,7%), die zum Schutz vor einer vorzeitigen Rückversäuerung von erheblichem Interesse sind.

Anmerkung:

Die 2.773 Messreihen zur Einzelblattentsäuerung liegen MEMOCON vollständig vor, während die Werte zur Blockentsäuerung auf Basis der Informationen über die Gesamtmenge an Messreihen (rd. 6.000), weiteren textlichen Informationen, und auf Basis der veröffentlichten Grafik über die pH-Wert-Bereiche mathematisch Interpoliert wurden.

Zu Gunsten der Blockverfahren wurde die Annahme getroffen, dass von allen Messreihen sowohl Messungen vor als auch nach der Entsäuerung vorliegen. Eine anteilige Übertragung aus den vorliegenden Werten zur Einzelblattentsäuerung (es wurden nicht zu allen Vorprüfungen auch Nachmessungen vorgenommen und vice versum) hätte den Koeffizienten verkleinert, und somit zu einem schlechteren Ergebnis der Blockverfahren geführt.

Wissenschaft bestätigt Messreihen

Die anerkannten wissenschaftlichen Erkenntnisse aus der KUR-Studie² und aus der Metaanalyse von Hubbe / Smith / Zou / Katuscak / Potthast³ bestätigen die Ergebnisse aus den Messreihen. Übereinstimmend wurde unter anderem festgestellt, dass eine nichtwässrige Entsäuerung mangels einer ausreichenden Menge an Wasser im Prozess.

- bestehende Säuren ohne ausreichende Menge an Wasser mangels ausreichenden energetischen Potentials nicht neutralisiert werden können, und
- nichtwässrige Verfahren keine ausreichende Menge an Wasser nutzen.

Das bedeutet, dass bei nicht vollständig durch den Behandlungsprozess neutralisierte Säuren die eingebrachten Alkalien diese erst im Laufe der Zeit über die Gleichgewichtsfeuchtigkeit der Papiere schwach reaktiv neutralisieren. Die für die natürliche Rückversäuerung vorgesehene alkalische Reserve ist dann unter Umständen nicht ausreichend.

Daher empfiehlt die KUR-Studie für Blockverfahren eine Einschränkung des Behandlungsguts auf möglichst noch nicht zu stark saure und/ oder "dicke" Papierqualitäten (die Studie befasste sich ausschließlich mit Büchern), da dann das Risiko einer vorzeitigen Rückversäuerung deutlich geringer ist (weniger vorhandene Säuremengen müssen neutralisiert werden, höhere Mengen an Alkalien können aufgenommen werden),

² Altenhöner / Blüher / Mälck / Niggemann / Potthast / Scheider-Kempf (Hg.): Eine Zukunft für saures Papier: Perspektiven von Archiven und Bibliotheken nach Abschluß des KUR-Projekts „Nachhaltigkeit der Massenentsäuerung von Bibliotheksgut“, Frankfurt am Main 2012

³ Hubbe / Smith / Zou / Katuscak / Potthast / Ahn: Deacidification of acidic books and paper by means of non-aqueous dispersions of alkaline particles: A review focusing on completeness of the reaction, in: BioResources 12(2), 2017, S. 4410-4477; 6

während die Metaanalyse von Hubbe, Potthast u.a.³ eine Mehrfachbehandlung bei nichtwässrigen Verfahren für unabdingbar halten.

Insbesondere in Bezug auf Archivalien sind die wissenschaftlichen Erkenntnisse und nunmehr vorliegenden Messreihen aus der langjährigen Qualitätskontrolle des LWL von erheblicher Bedeutung, da die Papierqualitäten von Archivalien im Vergleich zu Buchpapieren insgesamt schlechter sind, und die Papiere zumeist über deutlich höhere Mengen an Säuren verfügen:

- Durchschnittlicher pH-Wert Archivalien vor der Behandlung:
4,2 (Messreihen LWL Einzelblattverfahren)
- Durchschnittlicher pH-Wert Bücher vor der Behandlung:
5,2 (Messreihen SLUB Dresden)

Es ist naheliegend, dass hierin ein Grund zu finden ist, dass die Menge der pH-Werte unterhalb des neutralen Punktes von 7,0 nach der Blockentsäuerung vergleichbar sind mit den Werten, die in den Langzeitstudien bei Büchern im Rahmen der KUR-Studie und der Langzeitbeobachtung der SLUB Dresden ermittelt wurden:

- KUR-Studie über Bibliotheksgut:
Menge an pH-Werte unter 7,0, ermittelt 6 und 12 Jahre nach der Entsäuerung
= 15% – 26% (Gesamtmenge der untersuchten Objekte: 443 Bücher)
- SLUB/ Vogel:
Menge an pH-Werte unter 7,0, ermittelt 10 Jahre nach der Entsäuerung=
20% (Gesamtmenge der untersuchten Objekte: 10 Bücher)⁴

Erkenntnisse

Unabhängig von den sonstigen Zusatzleistungen der Einzelblattentsäuerung, wie die zusätzliche Stabilisierung der Papiere, sind Einzelblatt- und Blockentsäuerungen in Wirkung, Nachhaltigkeitsprognose und Wirtschaftlichkeit (potentiell notwendige Mehrfachbehandlungen bei Blockverfahren) nicht vergleichbar.

Zur Vermeidung von zukünftig notwendigen Mehrfachbehandlungen sollten die Erkenntnisse der Untersuchungen und wissenschaftlichen Analysen in den Güterabwägungen zur Verfahrensauswahl berücksichtigt werden.

Ansonsten besteht die Gefahr, dass große Teile der unikalen Zeitzeugnisse trotz hoher Investitionen in deren Erhaltung verloren gehen.

⁴ Aufgrund von nur 10 beobachteten Objekten ist die Datenbasis sehr gering. Die 20% betreffen 2 Objekte, die vor der Entsäuerung einen pH-Wert von 3,5 zeigten, nach der Entsäuerung 7,5 und nach 10 Jahren eine Rückversäuerung auf pH 5,5 aufweisen.