

Langzeitstudie

memo  
CON  
conservation  
center

memory  
to  
the  
people

MEMOCON

unabhängig Langzeitstudie  
bestätigt  
hohen Erfolg der  
Einzelblattentsäuerung

08-2021

## Ergebnisse aus 14 Jahren unabhängiger Qualitätsprüfungen

Seit 2005 werden innerhalb des Projektes „Landesinitiative Substanzerhalt“ in NRW Einzelblatt- und Blockentsäuerungen für Archive gefördert 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 (seit 2017: 0,9%),
- 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 anderen 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 vereinzelt 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:<sup>1</sup>

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.

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

## 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 Wasserstoff-Ionen 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% MgCO<sub>3</sub> ein linearer Zusammenhang zwischen alkalischer 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 schützen.

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.

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

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.

## Messreihen zeigen eindeutige Leistungsunterschiede

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

### Tabellarische Interpretationshilfe

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

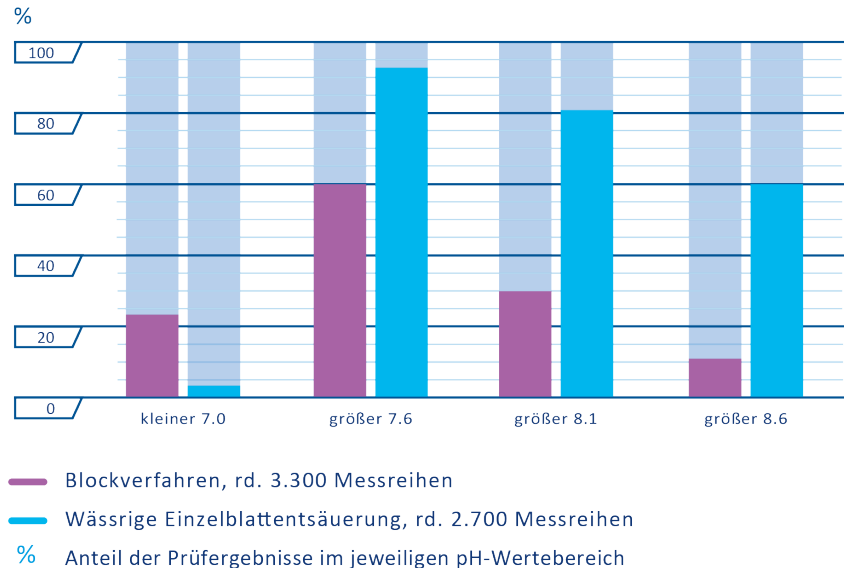
### Getrennte Betrachtung von Block- und Einzelblattentsäuerung

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 %

Insbesondere zeigt die Einzelblattentsäuerung im Vergleich zur Blockentsäuerung eine hohe Anhebung der pH-Werte, die zum Schutz vor einer vorzeitigen Rückversäuerung von erheblichem Interesse sind:

- ⇒ Den Wertebereich größer als pH 7.6 (Forderung von Papierrestauratoren) erreichen bei den Blockverfahren nur rd. 60% der Prüfmessungen und den Wertebereich größer pH 8.6 lediglich rd. 11% der Prüfmessungen.
- ⇒ Dem gegenüber erreicht das wässrige Einzelblattverfahren bei rd. 93% der Prüfmessungen den Wertebereich größer pH 7.6 und rd. 60% der Prüfmessungen den Wertebereich größer pH 8.6.

Unabhängige Qualitätsprüfungen des LWL – rd. 6.000 Messreihen zum  
pH-Wert an Originaldokumenten aus 14 Jahren Entsäuerungspraxis



## Anmerkung

Die 2.773 Messreihen zur Einzelblattentsäuerung liegen 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 Interpolation 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 versa) hätte den Koeffizienten verkleinert, und somit zu einem schlechteren Ergebnis geführt.

## Wissenschaft bestätigt Messreihen

Die anerkannten wissenschaftlichen Erkenntnisse aus der KUR-Studie<sup>2</sup> und aus der Metaanalyse von Hubbe / Smith / Zou / Katuscak / Potthast<sup>3</sup> 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.

<sup>2</sup> Altenhöner / Blüher / Mälck / Niggemann / Potthast / Scheider-Kempff (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

<sup>3</sup> 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

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, da dann das Risiko einer vorzeitigen Rückversäuerung deutlich geringer ist (weniger vorhandene Säuremengen müssen neutralisiert werden, höhere Mengen an Alkalien können aufgenommen werden), während die Metaanalyse von Hubbe, Potthast u.a.<sup>3</sup> eine Mehrfachbehandlung bei nichtwässrigen Verfahren für unabdingbar halten.

Insbesondere in Bezug auf Archivalien sind die wissenschaftlichen Erkenntnisse und nunmehr vorliegenden Messreihen von erheblicher Bedeutung, da die Papierqualitäten 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)<sup>4</sup>

## Erkenntnisse

Unabhängig von den weiteren Zusatzleistungen der Einzelblattentsäuerung, wie die Stabilisierung der Papiere, sind Einzelblatt- und Blockentsäuerungen in Wirkung, Nachhaltigkeitsprognose und potentiell notwendiger Mehrfachbehandlung 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.

---

<sup>4</sup> 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.