

Der Einfluß von Konservierungsmaßnahmen auf Archivgut

Von ERNA PILCH-KARRER

Im Moment verstummt die Klage über unsere schnellebige Zeit, in der man Forschung zwar für die Herstellung von Hochglanzpapier für Werbeprospekte betreibt, nicht aber für die Erhaltung von Hadernpapier der historischen Dokumente, denn von Februar bis Mai 1998 ist für diesen Fragenkomplex eifrig experimentiert worden.

Nicht jede Restaurierwerkstätte ist in der glücklichen Lage, in der selben Stadt ein Universitätsinstitut für Zellstoffchemie zu haben und erst recht nicht ein solches, das, wie jenes an der Technischen Universität Graz, geradezu einen Forschungsschwerpunkt auf die Alterungsmechanismen von Papier legt. Dazu kommt die im Grunde außerordentliche Hilfsbereitschaft von Univ.-Prof. Dr. Rudolf Eichinger und Dr. Michael Käßberger, der heuer seine Dissertation mit dem Titel „Vorgänge im Papier bei dynamisch beschleunigter Alterung“ vorgelegt hat. Günstig fügte sich auch der Umstand, daß sich für Christa Pilch und Ute Putz eine Meßreihe über das Verhalten von unterschiedlich behandeltem und künstlich gealtertem Hadernpapier im Rahmen eines Projekts an der Lehranstalt für Chemotechniker in Zusammenarbeit mit dem Institut für Zellstofftechnik in den Lehrplan hat integrieren lassen.

Als die Restaurierwerkstätte am Steiermärkischen Landesarchiv vor einem Dezennium begonnen hat, sich um die Identifikation von Schimmelpilzen auf Archivalien zu bemühen, so nicht nur der Faszination wegen, die sich in Anbetracht der unter dem Mikroskop sichtbaren bizarren Formen unweigerlich auftut, sondern und vor allem deshalb, auf diesem Weg ihrem Fernziel einen Schritt näherzukommen, nämlich bei der Desinfektion das Optimum zu finden. Es geht nicht nur um die Klärung der Frage: „Welche Substanz wirkt bei welcher Konzentration gegen welchen Pilz am besten?“, sondern auch um die Vorgänge, die im Papier passieren, wenn man diese oder jene Substanz aufgebracht hat. Regelmäßige Untersuchungen und Versuchsreihen mit Hilfe von Petrischalen, wie sie in kleinem Rahmen in der Restaurierwerkstätte selbst durchgeführt werden können, erlauben zwar gewisse Rückschlüsse auf die Wirksamkeiten von Desinfektionsmitteln auf bestimmte Pilzspecies, nicht aber auf die Auswirkungen solcher Chemikalien auf das Papier. Frei nach Albertus Magnus' „experimentum solum certificat in talibus“ wurden im Projekt, dessen Ergebnisse hier referiert werden sollen, drei verschie-

dene Konservierungsmittel ausprobiert und die Papiere auf eine Weise gealtert, die nicht nur Temperatur und Luftfeuchtigkeit, sondern auch deren Schwankungen berücksichtigt.

1. Zur Durchführung

Weil auf die umfangreichen Vorarbeiten an der Technischen Universität Graz betreffend die Simulation der natürlichen Alterung von Papier samt einschlägiger Meßmethoden (Norm, Gerät, Prinzip, usw.) zurückgegriffen werden konnte, was zweifellos den Löwenanteil des gesamten Vorhabens ausmachte, waren vor Beginn nur einige grundsätzliche Überlegungen anzustellen.

Vor allem ergab sich bei der Auswahl eines geeigneten Versuchspapiers die Problematik der Abwägung zwischen Praxisnähe und Reproduzierbarkeit der Messungen.

Nach der gängigen Abgrenzung von modernem Papier ist handgeschöpftes Hadernpapier sowohl vom Rohstoff als auch von der Herstellungsweise her verschieden, und es kann daher nicht ohne weiteres erwartet werden, daß experimentell ermittelte Meßwerte des einen sich umstandslos auf das andere übertragen lassen.

Die eigentliche Vielfalt an Papieren setzte mit der industriellen Revolution ein, insbesondere seit den technischen Neuerungen infolge von Erfindern wie Illig und Keller etc., als man in der Lage war, die Papiereigenschaften durch den Einsatz unterschiedlichster Stoffe (verschiedene Holzarten, Füllstoffe, Leime, Aufschlußmittel usw.) gezielt zu variieren. Bei der Beurteilung von Stoffveränderungen in modernem Papier wäre demnach für jedes Papierkontingent auch die chemische Zusammensetzung der einzelnen Hilfsmittel in Betracht zu ziehen, während man bei Hadernpapieren aufgrund der stereotypen Herstellungsweise eher erwarten kann, es mit einer mehr oder weniger einheitlichen chemischen Beschaffenheit bzw. endogenen Alterungsursachen zu tun zu haben, so daß die Blätter auf gleiche Behandlung gleich reagieren sollten.¹

¹ Hier sei auf die Unterscheidung zwischen „physikalischen Alterungsvorgängen“, die das Gefüge, den molekularen Ordnungszustand, Konzentrationsverhältnisse, äußere Form und Struktur betreffen, und den „chemischen Alterungsvorgängen“ (chemische Zusammensetzung, Molekülstruktur und/oder Molekülgröße des Materials) hingewiesen (Michael KÄSSBERGER, Vorgänge im Papier bei dynamisch beschleunigter Alterung, Diss. TU Graz 1998, 3).

Eine allererste kleine Meßreihe am Institut für Zellstoffchemie, bei der stichprobenartig sechs alte Papiere aus verschiedenen Jahrhunderten der „Grazer Methode“ der Restaurierung unterworfen wurden, hat ergeben, daß bei allen, außer bei einer einzigen (eher dunklen) Papierprobe aus dem Jahr 1814 von der Firma Leykam – wo man übrigens im Jahr 1835 die erste Papiermaschine Innerösterreichs aufstellte² – eine Weißgrad³-Erhöhung zu konstatieren ist (vgl. Diagramm 1).

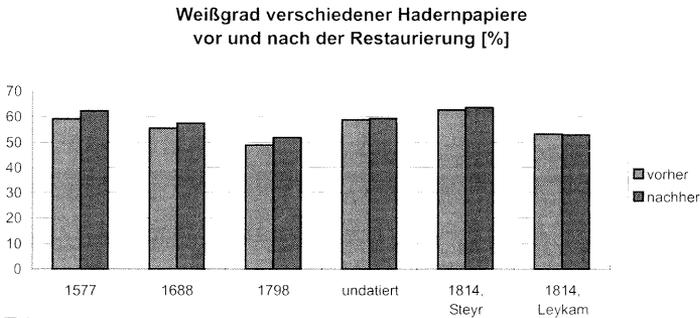


Diagramm 1

Bei der Bewertung der Doppelfalzzahl⁴ hingegen ergibt sich kein so abgerundetes Bild, denn auch eine Papierprobe von 1688 „tanzt aus der Reihe“⁵, indem die Doppelfalzzahl durch die Restaurierung sinkt (vgl. Diagramm 2).

² Näheres bei Theodor GRAFF, Die Papierfabrik Leykam 1793–1969. In: Leykam – 400 Jahre Druck und Papier. Zwei steirische Unternehmen in ihrer historischen Entwicklung, Graz 1985, 11–22.

³ Das Reflexionsvermögen des Papiers für Licht bei einer Wellenlänge von 457 nm nach der Norm ISO/DIS 2470.2 bestimmt.

⁴ Die Doppelfalzzahl gibt an, wie oft man ein Blatt hin- und herfalten kann, bis es bricht. Die Bestimmung erfolgte nach der Norm ISO 5626.

⁵ Auch können etwaige Datierungsfehler der Hadernpapiere nicht ausgeschlossen werden.

⁶ Die flächenbezogene Masse errechnet sich aus der Masse der Probe und ihrer Fläche. Die Bestimmung erfolgte nach der Norm DIN EN ISO 536.

**Doppelfalzzahlen verschiedener Hadernpapiere
vor und nach der Restaurierung**

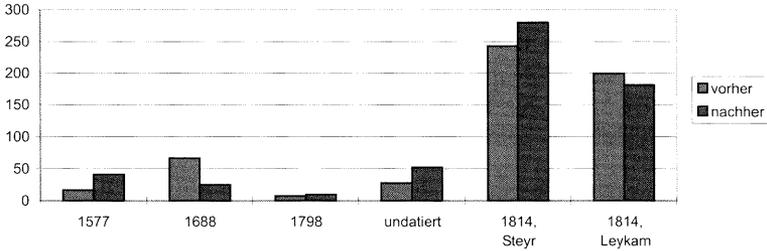


Diagramm 2

Ebenso ist bei der flächenbezogenen Masse⁶ zu beobachten, daß Hadernpapiere vom Verhalten anderer abweichen können (vgl. Diagramm 3).

**Flächenbezogene Masse verschiedener Hadernpapiere
vor und nach der Restaurierung [g/m²]**

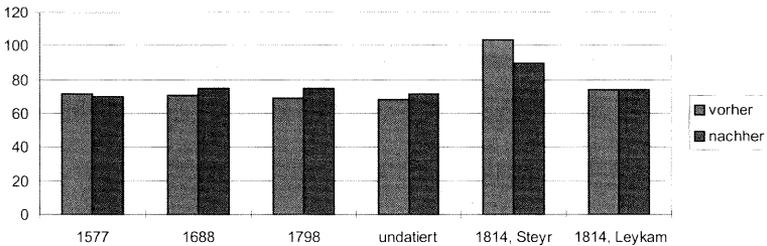


Diagramm 3

Demnach reicht die gängige Grobdifferenzierung zwischen modernem Papier und Hadernpapier für unsere Zwecke offenbar nicht aus. Abgesehen vom unterschiedlichen Alterungsgrad sind Hadernpapiere trotz grundsätzlich jahrhundertlang weitgehend gleichbleibender Herstellungsmethode zu verschieden. Die Reinheit des sortierten Leinens, der Zerkleinerungsgrad, die Härte des Wassers, die Beschaffenheit des tierischen Leims und dergleichen können dafür verantwortlich gemacht werden.

Es liegt auf der Hand, daß beim Probenmaterial keine Vergleichsbasis gegeben sein kann, wenn die Differenzen in der Dicke oder Weiße schon mit freiem Auge feststellbar sind. Für detailliertere Untersuchun-

gen kommen daher nur solche Blätter in Frage, die gleichzeitig und in derselben Mühle geschöpft worden sind. Dabei ist sogar ein Blatt für sich als Einzelanfertigung immer bis zu einem gewissen Grad inhomogen.

Weiters muß, um zu einigermaßen gesicherten Aussagen über das Verhalten der Probeblätter gelangen zu können, von einer hinreichend breiten statistischen Basis ausgegangen werden, d. h. es muß jeder Meßvorgang vielfach wiederholt und aus den Einzelwerten müssen statistische Mittelwerte gebildet werden. Wir kommen also nicht umhin, im Gegensatz zum oben besprochenen Vorversuch mit nur zwei Meßwerten pro Probe, die Anzahl der Meßdaten pro Probe drastisch zu erhöhen.

Außerdem darf nicht unberücksichtigt bleiben, daß die „Grazer Methode“ ein mehrstufiges Verfahren ist. Es ist denkbar, daß sich Wirkungen der einzelnen Restaurierungsschritte gegenseitig aufheben, einander überlagern und/oder miteinander wechselwirken.

In einem weiteren Vorversuch wurde daher zunächst eine isolierte Maßnahme betrachtet, nämlich die Desinfektion. In unserem Fall handelte es sich um das Eintauchen in eine Kombination von 0,2% „Solbrol M“ (p-Hydroxybenzoesäuremethylester⁷) und 0,1% Solbrol P (p-Hydroxybenzoesäurepropylester)⁸ in 70%igem mit 5% Methanol vergällten Ethanol⁹ (im folgenden oft als „EtOH“ abgekürzt).

⁷ Seit dem Jahr 1989 findet diese Substanz in der Restaurierwerkstätte am Grazer Landesarchiv seine Verwendung.

Daten zu Solbrol M: Lieferform: Kristallpulver; Hauptanwendungsgebiete: Kosmetika, Lebensmittel (eingeschränkt), technische Konservierung; Schüttdichte: 700 g/l; Schmelzpunkt: 125–128° C; Löslichkeiten bei 20° C: 2,5 g/l in Wasser, 600 g/l in Ethanol, 280 g/l in Propylenglykol; pH-Wert einer 1%-igen Lösung: neutral bis schwach sauer; LD₅₀ oral Ratte: 2280–3200 mg/l.

⁸ Daten zu Solbrol P: Lieferform: Kristallpulver; Hauptanwendungsgebiete: Kosmetika, Lebensmittel (eingeschränkt), technische Konservierung; Schüttdichte: 650 g/l; Schmelzpunkt: 95–99° C; Löslichkeiten bei 20° C: 0,4 g/l in Wasser; 750 g/l in Ethanol; 250 g/l in Propylenglykol; pH-Wert einer 1%-igen Lösung: neutral bis schwach sauer; LD₅₀ oral Ratte: >5000 mg/l.

⁹ Seit dem 22. 11. 1996 wird aus steuerlichen Gründen der für die Restaurierung notwendige Alkohol vergällt.

Der Freischein wurde aufgrund des §4 Abs. 1 Z 1 bis 5 und 8 des AStMG ausgestellt. Das mit Ethanol eine „ideale Mischung“ (lineare Dampfdruckkurve) ergebende Methanol befindet sich nicht unter den explizit aufgelisteten Chemikalien. Seine Verwendung ist somit als ein Entgegenkommen des Bundesministers für Finanzen über die Vergällung von Alkohol (VO-Vergällung) zu werten.

Um die Streuung der verschiedenen Eigenschaften möglichst gering zu halten, wurden auf konventionelle Art aus Leykam Nadel-Magnefite-Zellstoff am Rapid-Köthen-Blattbildner 40 Laborblätter als Versuchgrundlage hergestellt. 20 Laborblätter wurden 30 Minuten lang in eine Wanne mit Solbrol getaucht, dann mit einer Pinzette entnommen, zwischen zwei Deckkartons gelegt, für zehn Minuten bei $-0,9$ mbar und 90° C in der Vakuumtrocknungsanlage getrocknet und im Klimaraum aufgehängt. Weitere 20 Blätter wurden unbehandelt im klimatisierten Raum aufbewahrt. Zehn unbehandelte Proben und zehn behandelte Proben wurden daraufhin 44 Zyklen lang einer „dynamischen“ Alterung nach der am Institut für Papier-, Zellstoff- und Fasertechnik entwickelten Methode unterzogen.¹⁰

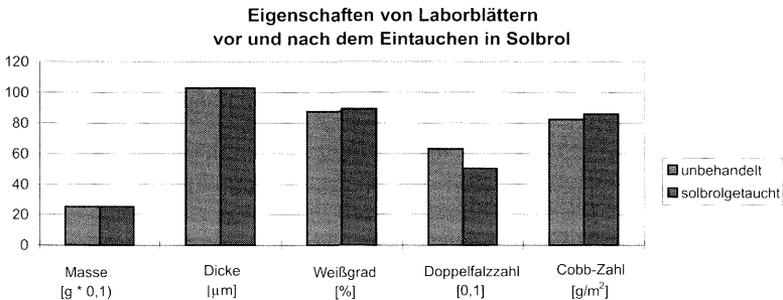


Diagramm 4

Daten zu Methanol: Lieferform: Flüssigkeit; Hauptanwendungsgebiete: Lösungsmittel, Spektroskopie. Dichte: $0,7869$ (25° C); Schmelzpunkt: -98° C; Siedepunkt: $64,5^{\circ}$ C; Löslichkeiten: mit Wasser, Ethanol und Ether beliebig mischbar; tödliche Dosis: $30-100$ ml.

¹⁰ Ein Zyklus dauert 3 Stunden, wobei im computergesteuerten Klimaschrank die relative Luftfeuchtigkeit innerhalb von 6 Minuten von 30% auf 90% angehoben wird, nach 60 Minuten wieder auf 30% erniedrigt und 75 Minuten lang gehalten wird. (Michael KÄSSBERGER/Guido DESSAUER/Helmut STARK, Der Grazer Alterungstest. Der dynamische Alterungstest von Papier und Karton. Das Papier. In: Zs. Für die Erzeugung von Holzstoff, Zellstoff, Papier und Pappe und chemische Technologie der Zellulose 52, H. 9 (Sept. 1998), 529–531.)

Das Tauchen in Solbrol bewirkt Veränderungen von Eigenschaften wie Masse, Dicke¹¹, Weißgrad und Cobb-Zahl¹². Bemerkenswert ist, daß bei den gealterten Proben eine vergleichsweise hohe Doppelfalzzahl festzustellen ist (vgl. Diagramme 4 und 5).

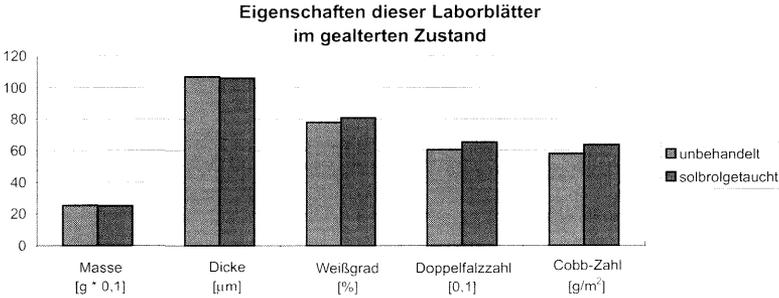


Diagramm 5

Eine solche „nachträgliche Vergütung“ (Festigkeit, Dickenverringering) bei Leykam Nadel-Magnefite-Zellstoff im Laufe der Zeit läßt keine Korrelation mit typischem handgeschöpften Hadernpapier erwarten.¹³

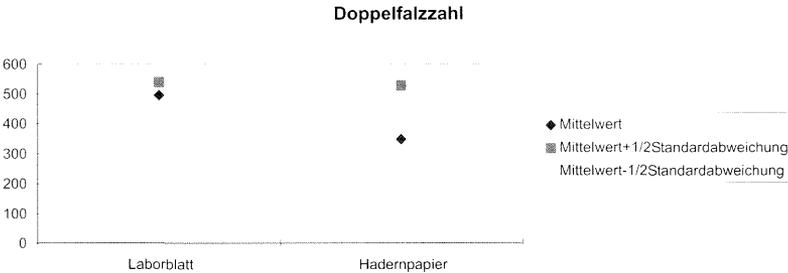


Diagramm 6

¹¹ Aus der mittleren Dicke und der flächenbezogenen Masse können Dichte und spezifisches Volumen berechnet werden. Anzahl der Prüfungen: mind. 10. Norm: DIN EN 20534.

¹² Die Cobb-Zahl ergibt sich aus der Messung der Wasseraufnahme einer Seite während einer vorgegebenen Zeit. Wasseraufnahme (Cobb 60) = $m^2 - m1/0,00166$. Norm: ÖNORM EN 20535.

¹³ Wie das Projektergebnis zeigt, bestehen erhebliche Unterschiede zum Verhalten von Hadernpapier.

Für uns ist aber das gröbere „alpenländische Hadernpapier“ als Musterfall für die Werkstatt, die es nur in besonderen Ausnahmefällen mit modernen, aber auch mit sehr alten oberdeutschen¹⁴, italienischen¹⁵ etc¹⁶. Papieren zu tun bekommt, von besonderem Interesse.

Wir müssen dabei die für Hadernpapier typische vergleichsweise hohe Standardabweichung in Kauf nehmen (vgl. Diagramme 6–8).

Die Standardabweichung bei der Doppelfalzzahl ist im Gegensatz zu der bei der Weiße (vgl. Diagramm 7) von Natur aus hoch, weil die Veränderungen im Papier empfindlicher als bei anderen Testarten angezeigt und zudem nur sehr schmale Probestreifen untersucht werden. Als Funktion der Festigkeit der Einzelfaser und der Faser-zu-Faser-Bindungen kennzeichnet sie die Steifigkeit bzw. die Versprödung der Einzelfasern und des Biegeradius und die Dehnung als Funktion der Flexibilität der Einzelfaser und der Bindungspunkte. Genauso wie die Alterung nicht nur die Änderung einer einzigen physikalischen oder chemischen Eigenschaft ist, so ist auch die Falzung nicht nur die Ermittlung einer einzigen physikalischen Größe, sondern eine Überlagerung mehrerer

¹⁴ Da es innerhalb der Grenzen des heutigen Österreich zur Inkunabelzeit nur zwei Papiermühlen (St. Pölten, 1469 und bei Wiener Neustadt, 1498) gab (Wisso WEISS, Zeittafel der Papiergeschichte, Leipzig 1983, 68), wurde viel Papier aus Süddeutschland importiert. Auch der Papiermacher der ersten steirischen Mühle (1517 im Grazer Bezirk Lend, vom Landschreiber unter Kaiser Maximilian, Leonhard von Ernau, errichtet) stammte von dort.

¹⁵ Süddeutschland bezog noch das ganze 14. und 15. Jahrhundert hindurch Papier aus Italien, insbesondere lombardisches (WEISS, Zeittafel (wie Anm. 14), 63). Der Übergang zur tierischen Leimung in den italienischen Papiermühlen wird etwa für 1270 angenommen (WEISS, Zeittafel (wie Anm. 14), 40), aber es läßt sich manchmal bei Faseranalysen von Papieren des 15. Jahrhunderts noch Stärke finden (Jozef HANUS, Some remarks on the Restoration of Medieval paper Records. Tagung in Ljubljana 1997, 191–197). So ist die älteste deutsche Papierhandschrift aus dem Jahr 1246 (Bernhard BISCHOFF, Paläographie des römischen Altertums und des abendländischen Mittelalters, Berlin 1986, 28) mit Stärke geleimt (WEISS, Zeittafel (wie Anm. 14), 38), wohl nicht aber die erste steirische Papierhandschrift aus dem Jahr 1327 (Walter BRUNNER, 300 Jahre Papier. Von der Reifensteiner Papiermühle zum Sulfatzellstoffwerk Pöls, Graz 1986, 13).

¹⁶ Für das mit der Expansion des Islams von China nach Europa gelangte „arabische“ Papier, das keine Wasserzeichen trägt, gibt es nach WEISS überhaupt nur ein einziges Beispiel nördlich der Alpen, nämlich ein sich auf das Nonnenkloster Göss beziehendes Mandat von 1228 aus Unteritalien (WEISS, Zeittafel (wie Anm. 14), 37); noch im 13. Jahrhundert hat die sizilianische Papierfabrikation, die „arabisches“ Papier erzeugte, ihr Ende gefunden (Armin RENKER, Das Buch vom Papier, Leipzig 1934, 65).

Kenngrößen. Diese Tatsache scheint sie „zur Feststellung der Alterungsbeständigkeit zu prädestinieren“.¹⁷

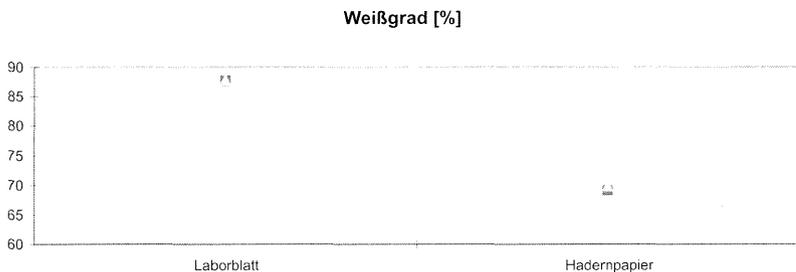


Diagramm 7

Relativ stark unterscheiden sich die Streuungen der beiden Papierarten in ihrer Dicke. Dies läßt sich aus der Herstellung von Hadernpapier erklären: beim Herausschöpfen der Fasern mit dem Schöpfsieb aus der Bütte verdünnte sich mit jedem Blatt die Faserstoffsuspension, so daß für das nächste Blatt entsprechend weniger Fasern blieben (vgl. Diagramm 8).

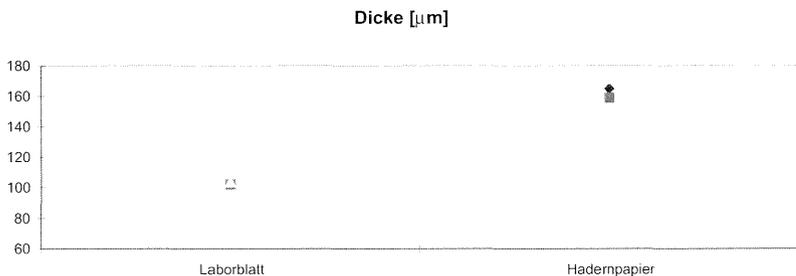


Diagramm 8

Erst wenn ein „Pauscht“ (181 Blätter) fertig war, wurde der Faserstoff wieder aufgefüllt. Wie aus dem Wasserzeichen des vorliegenden Hadernpapiers hervorgeht,¹⁸ hat dies in unserem Fall der um 1718 in

¹⁷ KÄSSBERGER, Vorgänge (wie Anm. 1), 111.

¹⁸ Das vorliegende Versuchspapier trägt als Wasserzeichen den „aus dem Rachen feuer-sprühenden vorwärts gerichteten aufrechten Panther“ (heraldisch richtige Beschreibung)

Steyr bezeugte Papiermacher Johann Gottlieb Doeck¹⁹ gemacht. Es ist unwahrscheinlich, daß er bereits über einen „Holländer“ verfügt haben sollte, denn diese um 1670 in Holland erfundene Maschine²⁰, die die Wasserkraft zur Mahlung der Fasern nutzte, wurde erst gegen 1740 gebräuchlich²¹, obwohl sie in Ossendorf schon um 1710 in Betrieb gewesen sein soll. Es ist daher keine übermäßig vergrößerte spezifische Oberfläche der Fasern und damit verbunden ein verstärkter alterungsbedingter Abbau der Polysaccharide zu befürchten. Leider ist das Papier am oberen Rand durch Pilzbefall (*Streptomyces*, *Penicillium* und *Rhizopus*) geschädigt; der befallene Teil wurde für die vorliegende Versuchsdurchführung weggeschnitten.

Ein Hinweis, daß das vorliegende unbeschriebene Papier sich für unsere Versuchsreihen gut eignet, ist darin zu erkennen, daß es in der Steyr-Mühle²² hergestellt wurde, die als eine der „bedeutendsten Papier-

und die Aufschrift „Steier“ sowie die Buchstaben „IGT“. Ute Berger, Universitätsbibliothek Graz, hat es in ihre Sammlung aufgenommen. Im übrigen war es damals nicht üblich, neben den Initialen auch den Namen der Mühle als Wasserzeichen anzubringen, aber in diesem Fall war dies notwendig, um einer Verwechslungsgefahr zu begegnen. Nicht nur der Urheber unseres untersuchten Papiers trug einen Namen, auf den die Initialen passen (der Umstand, daß es sich beim Wasserzeichen um hartes „t“ handelt, kann der oberdeutschen Anlautverhärtung zugeschrieben werden), sondern auch der zur selben Zeit in Graz wirkende Johann Dräxl (Georg EINEDER, *The ancient Papermills of the former Austrohungarian Empire and their Watermarks*. In: *Monumenta Charta Papyricaeae historiam illustrantia*, Hilversum 1990, 76.). Dazu kommt, daß gleichzeitig beide Mühlen Schöpfformen mit aus Draht geformten Panthern verwendet haben.

¹⁹ EINEDER, *Watermarks* (wie Anm. 18), 59.

²⁰ In Graz wurde eine solche erst 1750 von den Jesuiten aufgestellt. (BRUNNER (wie Anm. 15), 70). Sie hatten ab 1684 die Leuzendorfer Mühle inne, die seit einem früheren Eigentümer, dem „Hofbuchbinder“, „Hofbuchführer“ und Mitarbeiter an der Widmannstetterschen Druckerei (GRAFF, *Papierfabrik* (wie Anm. 2), 5 und 130.), Sebastian Hautb, den Namen „Auf der oberen Lend“ trug (EINEDER, *Watermarks* (wie Anm. 18), 75).

²¹ A. D. BAYNES-COPE, *Some Observations on Foxing at the British Museum Research Laboratory*. In: *Int. Biodetn. Bull.* 1976, 31–33.

²² Sie war ursprünglich eine Hammerschmiede und wurde 1522 von Wolfgang Händl in eine Papiermühle umgewandelt (Viktor THIEL, *Geschichte der Papiererzeugung im Donauraum, Biberach 1940*, 32). Der erste bekannte Papiermacher Jacob Ascht (1569) stammt aus Memmingen (EINEDER, *Watermarks* (wie Anm. 18), 64). Besonders bemerkenswert ist, daß die Steyrer Papiermacher Christoph Gießler (1625), Rupert Kienmoser (bis 1697), der zwischen 1705 und 1710 auch das Wappen der Innerberger Hauptgewerkschaft als Wasserzeichen führte, und Ferdinand Pock (1697 bis 1718) auch durchwegs Bergbausymbole als Motive für Wasserzeichen genommen haben (THIEL, 34).

mühlen²³ galt. Ihre Produktionsleistung an Blättern dürfte hoch genug gewesen sein, um allenthalben als Arbeitsobjekt in der Restaurierwerkstätte aufzutauchen.

Das Problem der Inhomogenitäten innerhalb der einzelnen Blätter läßt sich nicht nur durch entsprechend große Probenanzahl hintanhalten, indem man sich bei der Auswertung auf errechnete Mittelwerte bezieht, sondern zusätzlich auch durch eine bestimmte permutierende Probenanordnung (siehe Schaubild 1).

Es wurden zwölf Doppelbögen dieses „Doeck’schen Papiere“ in je zwölf gleich große Teile zerschnitten und jeweils auf solche Weise beschriftet, daß jede einzelne Behandlungsart jeden der zwölf Orte auf je einem der zwölf Blätter je einmal eingenommen hat. Das als Blindprobe dienende Blatt (T_{AD}) wurde kurz in destilliertes Wasser (*aqua destillata*) getaucht, damit es wie die Proben, die in andere Flüssigkeiten getaucht wurden, ebenfalls (im Anschluß an die Tauchung) einen einmaligen Trocknungsvorgang durchgemacht hat.²⁴ Die in den Diagrammen als Indices angeführten Abkürzungen „Sol“, „EtOH“ usw. bezeichnen die jeweiligen Flüssigkeiten.

Erklärung der Abkürzungen in Schaubild 1:

T_{AD}	Eintauchen in destilliertes Wasser
$T_{AD}W$	Eintauchen in destilliertes Wasser und anschließendes Waschen und Schwemmen
T_{EtOH}	Eintauchen in mit Methanol vergälltes Ethanol
$T_{EtOH}W$	Eintauchen in mit Methanol vergälltes Ethanol und anschließendes Waschen und Schwemmen
T_{Sol}	Eintauchen in Solbrol, das in 70%igem mit Methanol vergällten Ethanol gelöst ist
$T_{Sol}W$	Eintauchen in Solbrol, das in 70%igem mit Methanol vergällten Ethanol gelöst ist, und anschließendes Waschen und Schwemmen
T_{R80}	Eintauchen in „R80“, das in 70%igem mit Methanol vergällten Ethanol gelöst ist
$T_{R80}W$	Eintauchen in „R80“, das in 70%igem mit Methanol vergällten Ethanol gelöst ist, und anschließendes Waschen und Schwemmen

²³ THIEL (wie Anm. 22), 9.

²⁴ Dabei ist das Blatt um durchschnittlich 2 mm dünner, 100 Doppelfaltungen schwächer und 2 Weißpunkte dunkler geworden.

T_{D7}	Eintauchen in „D7“, das in 70%igem mit Methanol vergällten Ethanol gelöst ist
$T_{D7}W$	Eintauchen in „D7“, das in 70%igem mit Methanol vergällten Ethanol gelöst ist, und anschließendes Waschen und Schwemmen
$T_{Sol oV}$	Eintauchen in Solbrol, das in unvergälltem 70%igen Ethanol gelöst ist
$T_{Sol}S$	Eintauchen in Solbrol, das in 70%igem mit Methanol vergällten Ethanol gelöst ist, und anschließendes Schwemmen (kein Waschmittel verwendet)

Schaubild 1

I:	$T_{AD}W$	$T_{Sol}W$	$T_{EtOH}W$	$T_{R80}W$	$T_{D7}W$	$T_{Sol}S$
	T_{AD}	T_{Sol}	T_{EtOH}	T_{R80}	T_{D7}	$T_{Sol oV}$
II:	$T_{Sol}S$	$T_{AD}W$	$T_{Sol}W$	$T_{EtOH}W$	$T_{R80}W$	$T_{D7}W$
	$T_{Sol oV}$	T_{AD}	T_{Sol}	T_{EtOH}	T_{R80}	T_{D7}
III:	$T_{D7}W$	$T_{Sol}S$	$T_{AD}W$	$T_{Sol}W$	$T_{EtOH}W$	$T_{R80}W$
	T_{D7}	$T_{Sol oV}$	T_{AD}	T_{Sol}	T_{EtOH}	T_{R80}
IV:	$T_{R80}W$	$T_{D7}W$	$T_{Sol}S$	$T_{AD}W$	$T_{Sol}W$	$T_{EtOH}W$
	T_{R80}	T_{D7}	$T_{Sol oV}$	T_{AD}	T_{Sol}	T_{EtOH}
V:	$T_{EtOH}W$	$T_{R80}W$	$T_{D7}W$	$T_{Sol}S$	$T_{AD}W$	$T_{Sol}W$
	T_{EtOH}	T_{R80}	T_{D7}	$T_{Sol oV}$	T_{AD}	T_{Sol}
VI:	$T_{Sol}W$	$T_{EtOH}W$	$T_{R80}W$	$T_{D7}W$	$T_{Sol}S$	$T_{AD}W$
	T_{Sol}	T_{EtOH}	T_{R80}	T_{D7}	$T_{Sol oV}$	T_{AD}
VII:	$T_{AD}W$	$T_{Sol}W$	$T_{EtOH}W$	$T_{R80}W$	$T_{D7}W$	$T_{Sol}S$
	T_{AD}	T_{Sol}	T_{EtOH}	T_{R80}	T_{D7}	$T_{Sol oV}$

VIII:	T_{SolS}	T_{ADW}	T_{SolW}	T_{EtOHW}	T_{R80W}	T_{D7W}
	T_{SoloV}	T_{AD}	T_{Sol}	T_{EtOH}	T_{R80}	T_{D7}
IX:	T_{D7W}	T_{SolS}	T_{ADW}	T_{SolW}	T_{EtOHW}	T_{R80W}
	T_{D7}	T_{SoloV}	T_{AD}	T_{Sol}	T_{EtOH}	T_{R80}
X:	T_{R80W}	T_{D7W}	T_{SolS}	T_{ADW}	T_{SolW}	T_{EtOHW}
	T_{R80}	T_{D7}	T_{SoloV}	T_{AD}	T_{Sol}	T_{EtOH}
XI:	T_{EtOHW}	T_{R80W}	T_{D7W}	T_{SolS}	T_{ADW}	T_{SolW}
	T_{EtOH}	T_{R80}	T_{D7}	T_{SoloV}	T_{AD}	T_{Sol}
XII:	T_{SolW}	T_{EtOHW}	T_{R80W}	T_{D7W}	T_{SolS}	T_{ADW}
	T_{Sol}	T_{EtOH}	T_{R80}	T_{D7}	T_{SoloV}	T_{AD}

Wenn wir wissen wollen, bei welchem Restaurierungsschritt sich welche Veränderungen in welchem Ausmaß ergeben, dann müssen wir wie bei einer aus Einzelbildern zusammengesetzten Zeitlupe Momentaufnahmen generieren und den Zustand des Blattes nach dem jeweiligen Eingriff überprüfen. Gleichzeitig interessiert uns, wie sich das Blatt verhält, wenn man den Restaurierungsschritt variiert (Verzicht auf das Vergällungsmittel bzw. auf das Papierwaschmittel) und mit welchen Auswirkungen dabei jeweils in der Zukunft zu rechnen ist.

2. Zu den Versuchsergebnissen

Ein stattliches Konvolut von Meßwerten wurde ermittelt: es existieren nun von jedem auf bestimmte Weise behandelten Zwölfteil der zwölf Doppelbögen von Doeck im ungealterten und gealterten Zustand die Daten zur Doppelfalzzahl, Dicke und Weiße; zum großen Teil auch über Masse, Luftdurchlässigkeit und Rauigkeit; auch pH - Werte und Beeinflussungen durch das Leimen und Pressen wurden an bestimmten Probelblättern vermessen.

In einem summarischen Überblick lassen sich in Schaubild 2 einige alterungsbedingte Verhaltensmuster erkennen. Die Breiten der Käst-

chen sollen dabei die Dicken symbolisieren und die Höhen die Doppelfalzzahlen; die jeweiligen Grauschattierungen geben (zur Verdeutlichung stark überzeichnet) die Veränderungen im Weißgrad an.

Zu den in Schaubild 1 verwendeten Abkürzungen kommt noch ein „ä“ für „gealtert“.

Wir können nach 252 Alterungszyklen feststellen, daß die Blätter dicker, dunkler und schwächer geworden sind.

- Für das *Sinken der Doppelfalzzahlen* ist die Faserschädigung und der Zellulosekettenabbau (Sinken des Polymerisationsgrads) verantwortlich²⁵.
- Das *Abfallen des Weißgrades* ist auf die Färbung von diversen Zelluloseabbauprodukten aufgrund von Reaktionen mit Schwermetallionen zurückzuführen.
- Das *Ansteigen der Dicke* erklärt sich aus der Quellung infolge der hohen Luftfeuchtigkeit im Klimaschrank bei der dynamischen Alterung und der damit verbundenen Lockerung des Fasergefüges. Ebenso trägt die „Verhornung“ der Einzelfasern, der ihre Versteifung folgt, zur Erhöhung der Dicke bei. Dabei wird auch die Faserwand für Wasser weniger zugänglich, weshalb auch von „Entquellung“ gesprochen wird. Sie scheint vor allem die amorphen Bereiche zu betreffen und führt zu einer Erhöhung des Kristallisationsgrades²⁶.

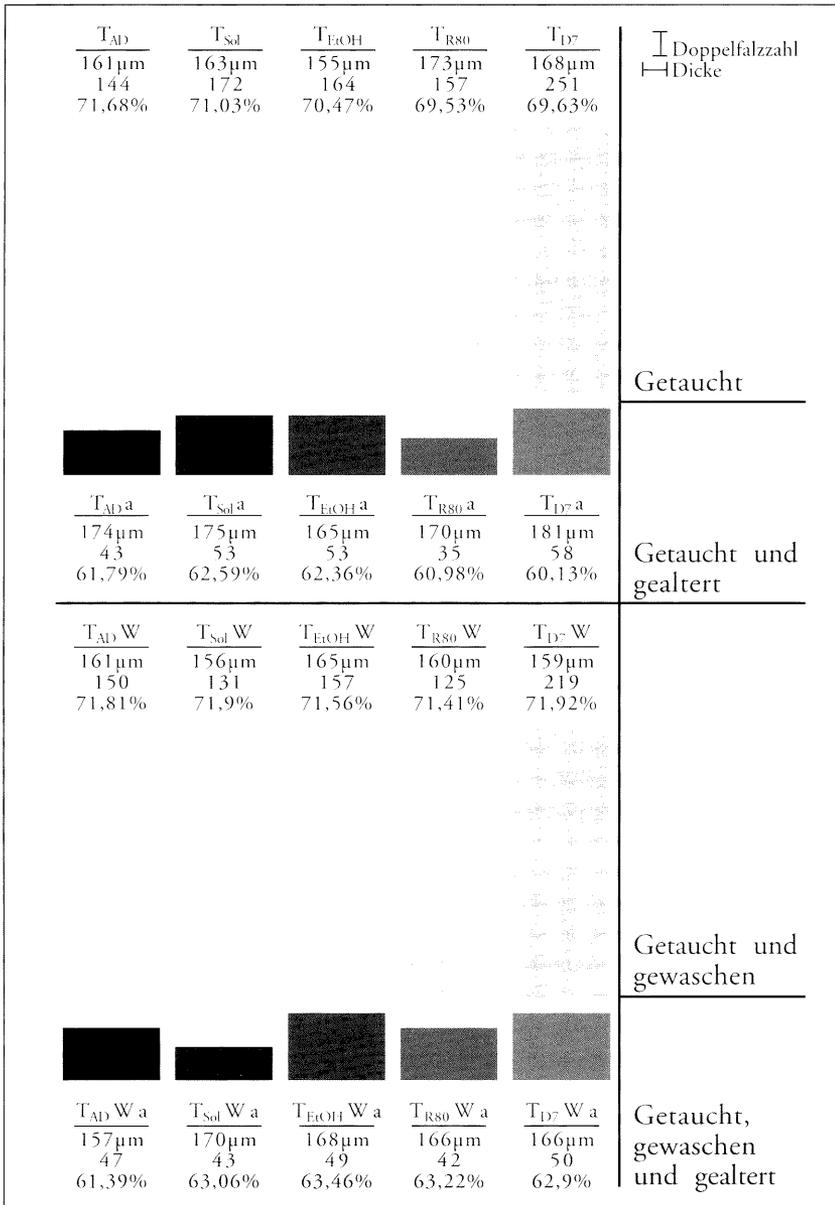
Je nachdem, in welche Flüssigkeit die Blätter getaucht wurden und ob sie anschließend noch gewaschen worden sind oder nicht, finden diese Veränderungen im Laufe der Zeit in unterschiedlich hohem Ausmaß statt.

Bevor die Größenverhältnisse der in Schaubild 2 dargestellten Kästchen näher erläutert werden, indem wir einzelne Werte für die folgenden Diagramme herausgreifen, sei vorausgeschickt, daß das vordringliche Ziel der Desinfektion darin besteht, die auf den Archivalien wachsenden Mikroorganismen erfolgreich abzutöten. Nur um größeres Übel zu verhindern, wird bewußt in Kauf genommen, daß das Papier von so starken Eingriffen, wie sie das Eintauchen und die anschließende Stunden dauernde wässrige Behandlung bedeuten, nicht unberührt bleibt. Auf sol-

²⁵ Christa PILCH/Ute PUTZ, Einfluß von Konservierungsmaßnahmen auf die Alterung von Archivgut. Projektarbeit der Lehranstalt für Chemotechniker, Graz 1998, 58.

²⁶ KÄSSBERGER, Vorgänge (wie Anm. 1), 14.

Schaubild 2



che Behandlung reagiert das Hadernpapier sehr sensibel mit der Veränderung aller hier in Betracht gezogenen Eigenschaften, so z. B. in seiner Dicke²⁷ (vgl. Diagramm 9).

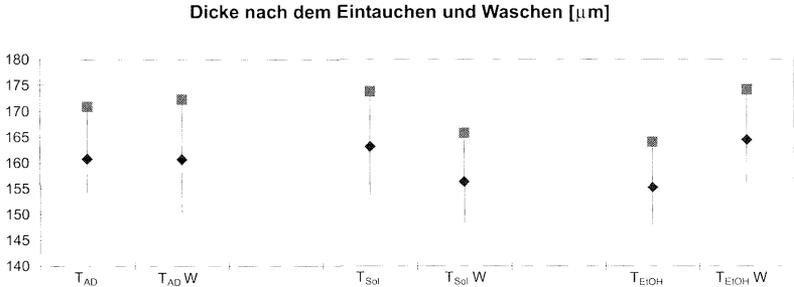


Diagramm 9

Blätter, die nur in destilliertes Wasser getaucht wurden (T_{AD}), verändern ihre Dicke beim Waschen nicht oder nur kaum. Taucht man die Blätter statt in destilliertes Wasser (T_{AD}) in die aus den Vorversuchen bekannte Solbrolkombination (T_{Sol}), so nimmt die (größere) Dicke mit dem Waschen ab. Um abgrenzen zu können, welchen Einfluß dabei das Desinfektionsmittel und welchen das Lösungsmittel Ethanol ausübt, ziehen wir ebenso die in Ethanol getauchten (T_{EiOH}) bzw. getaucht/gewaschenen Blätter (T_{EiOH} W) in Betracht: ist kein Solbrol im Alkohol gelöst, so werden die (dünnen) Blätter durch den Waschvorgang dicker.

Das Diagramm zeigt, daß die Blattdicke und die Wirkung des Waschens auf die Dicke des Blattes damit zusammenhängen, ob überhaupt und in welche Flüssigkeit es vorher getaucht worden ist, wobei die Zugabe einer Substanz im Promillebereich das Verhalten des Papiers verändert. Darum ist es naheliegend, auch das Vergällungsmittel und das Papierwaschmittel bei den Untersuchungen zu berücksichtigen.

Die dargestellten Balken, die jeweils den Mittelwert und die Streuung der Dicke nach den einzelnen Behandlungen beschreiben, resultieren aus Prozessen, die dickenabhängige Faktoren beeinflussen. Dazu gehört einerseits der Abstand zwischen den Fasern, also die Dichte des Blattgefüges, und andererseits die Masse des Blattes, die sich aus der

²⁷ Wir gehen dabei davon aus, daß nach mindestens 24stündiger Klimatisierung der Blätter unter genormten Bedingungen die Voraussetzungen für reproduzierbare Meßergebnisse geschaffen sind.

reinen Zellulose, anderen festen Substanzen und der Menge des aufgenommenen Wassers zusammensetzt.

Wegen ihrer Unlöslichkeit trägt die reine Zellulose beim Waschen („W“) und Schwemmen („S“, d. h. ohne Waschmitteleinwirkung) zur Gewichtsveränderung nichts bei. Diese kommt nur daher zustande, daß Feinstoffe herausgeschwemmt werden und während der Quellung Wasser aufgenommen wird (vgl. Diagramm 10).

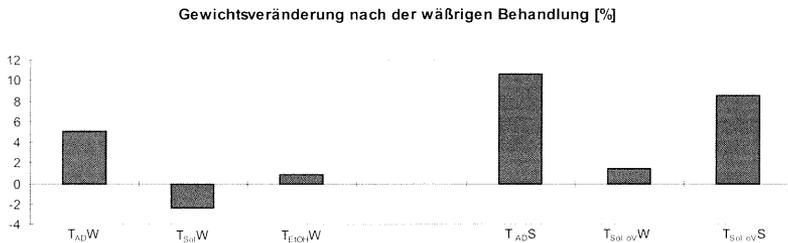


Diagramm 10

Ein Vergleich von Diagramm 9 mit Diagramm 10 zeigt folgendes: Die Blindprobe T_{AD} bleibt etwa gleich dick, gewinnt aber deutlich an Gewicht. Das solbrolgetauchte Blatt T_{Sol} verliert sowohl an Dicke als auch an Masse. Die ethanolgetauchte Probe wird deutlich dicker, nimmt aber wenig an Gewicht zu.

Eine hohe Dickenzunahme beim Waschen geht also keineswegs notgedrungen mit einer hohen Massenzunahme einher.

Weiters ist diesem Diagramm eine starke Beeinflussung durch das Waschmittel und das Vergällungsmittel auf die Massenerhöhung zu entnehmen.

Die Massenveränderung des Papiers bei der wäßrigen Behandlung wird nicht allein vom Gewicht des dabei aufgenommenen Wassers bestimmt, sondern auch vom Ausmaß der herausgeschwemmten Feststoffe, und bei den alkoholisch behandelten Blättern kommen hierbei die alkohollöslichen hinzu. In der Restaurierungspraxis ist beim Eintauchen der Archivalien in die alkoholische Desinfektionslösung regelmäßig eine Verfärbung der Lösung festzustellen, die bestätigt, daß dabei etwas herausgelöst wird. In bestimmten Fällen ist sogar eine Temperaturerhöhung beobachtet worden.

Die höhere Massenzunahme jener Proben, die nur geschwemmt worden sind und vorher keiner Einwirkung des Waschmittels unterworfen waren ($T_{AD}S$, $T_{Sol\ ov}S$), kann sowohl bedeuten, daß das (nicht alkali-

sche) Waschmittel die pH-Wert-abhängige Quellung beeinträchtigt, als auch, daß durch das Waschmittel zusätzlich bestimmte Substanzen herausgeschwemmt werden.

Nicht nur die Unbehagen einflößende Toxizität der schimmelbekämpfenden Substanzen und Rücksicht auf die Gesundheit der Benutzer machen uns bestrebt, diese Gifte wieder aus dem Papier zu entfernen. Denkbar ist ja, daß sich in der labyrinthartigen Struktur des Blattes mit Hohlräumen und einer bestimmten Weite der Kapillaren kleine Teilchen in einer „Sackgasse“ verirren, wo sie auf ungünstige Weise mit der Zellulose wechselwirken könnten, wobei die daraus resultierenden möglichen chemischen Veränderungen der Kohlenhydrate auf unterschiedliche Weise erfolgen können.²⁸ So gelten z. B. Vernetzungen mit zusätzlichen Hauptvalenzbindungen über Hemiacetal-, Acetal- und Ketalbildungen, sowie über Esterbildungen zwischen Hydroxyl- und Carboxylgruppen als nicht unwahrscheinlich.²⁹ Durch die Herabsetzung der Oberflächenspannung mit Hilfe eines Waschmittels³⁰ soll eine höhere Benetzung erreicht werden, wodurch das Herausschwemmen solcher unerwünschter reaktiver Moleküle unterstützt wird.

Bei einer Substanz, die imstande ist Pilze zu töten, haben wir es höchstwahrscheinlich mit besonders „reaktiven Molekülen“ zu tun. Sogar bei ihrem Lösungsmittel, Alkohol, könnten z. B. die Hydroxylgruppen des Ethanols bzw. des Methanols mit denen der Zellulose Ether-Verbindungen bilden.³¹ In diesem Fall kann die alkoholisch vorbehandelte Faser sowohl beim Waschen als auch beim Befeuchten im Alterungsschrank entsprechend weniger Wasser aufnehmen, weil sozusagen „Wächter einige Tore besetzen“. Das Blatt kann nicht mehr so stark quellen. Bei dem nach Stunden eintretenden Quellungsvorgang dringt Wasser in die Fasern ein, wobei sich die Poren öffnen. Beim Trocknen des Papiers ziehen sich diese wieder zusammen – aber jedesmal geringer. Die gewaschene Blindprobe (T_{AD} W) wird nicht für die „Tortur“ im

²⁸ Insbesondere folgende kommen hier in Frage: Depolymerisation durch Hydrolyse und Oxidation, Hydrolyse im sauren Milieu, b-Elimination im alkalischen Milieu, Ausbildung von Quervernetzungen und Verhornung. (KÄSSBERGER, Vorgänge (wie Anm. 1), 5.)

²⁹ KÄSSBERGER, Vorgänge (wie Anm. 1), 14.

³⁰ Das verwendete Papierwaschmittel ist eine Entwicklung von Frau Ingrid Hödl, Leiterin der Restaurierwerkstätte am Steiermärkischen Landesarchiv Graz.

³¹ Ether sind mit Wasser nicht mischbar. Der so entstehende Abstoßungseffekt könnte dafür verantwortlich gemacht werden, daß das ethanoltauchte Blatt beim Waschen dicker wird (vgl. Diagramm 9) und das Wasser demnach weniger in die Faser als vielmehr zwischen die Fasern dringt und sie gewissermaßen „auseinandertreibt“.

Alterungsschrank gewappnet, wo es befeuchtet, getrocknet und abermals befeuchtet wird und ebenso 241 mal sich mit der Erhöhung der Temperatur ausdehnen muß, um sich anschließend mit dem Kälterwerden wieder zusammenzuziehen. Diesem Procedere konnte die gewaschene Blindprobe ($T_{AD} W$), deren Faserwände während der (durch keine alkoholische Behandlung gestörte) Quellung stark gedehnt worden sind, nicht gut standhalten: nach der künstlichen Alterung hat sie ($T_{AD} W a$) so große „Kanäle“, aus denen das Wasser leicht verdunsten kann. Sie hat mit Abstand am meisten Gewicht³² verloren, so viel, daß sie sogar etwas dünner wird (vgl. Diagramme 11 und 12).

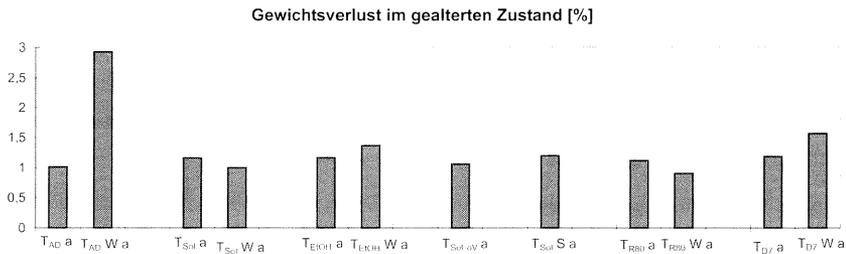


Diagramm 11

Es kann daraus geschlossen werden, daß ein an sich „gesundes Objekt“ (kein sichtbarer Pilzbewuchs) durch das Quellen für Klimaschwankungen schlecht vorbereitet wird. Wäre der verringerte Gewichtsverlust der alkoholisch behandelten Proben nicht auf die verminderte Quellung beim Waschen, sondern alleine auf das Herauslösen bestimmter Substanzen zurückzuführen, dann hätte die ungewaschene Blindprobe T_{AD} wesentlich mehr Wasser verlieren müssen.

Wenn ein Blatt in Solbrol oder in R80³³ getaucht wurde ($T_{N,d}$, T_{R80}), sollte es hinterher gewaschen werden, weil so der alterungsbedingte Massenverlust reduziert werden kann.

³² Der Gewichtsverlust kann sich nur auf das Wasser beziehen, weil bei der Alterung nichts verloren geht (wasserdampf-flüchtige Bestandteile sind vernachlässigbar). Im absolut trockenen Zustand ist das Papier nach wie vor gleich schwer, da ja auf gleiche Blätter bezogen wurde.

³³ Es handelt sich hierbei um ein *e*-Alkyl(C12,C14)-benzyl-dimethyl-ammoniumchlorid und wurde in einer Konzentration von 0,5 % in 70%igem vergälltem Ethanol (5 % Methanol) verwendet.

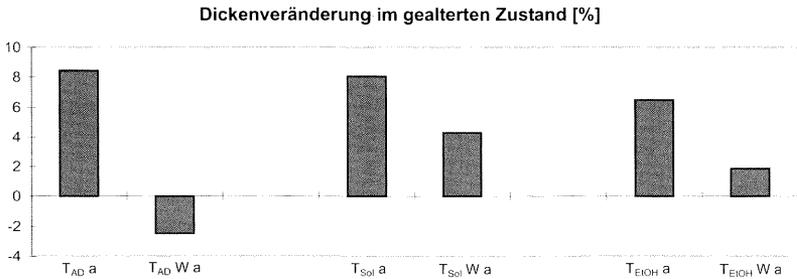


Diagramm 12

Wir stellen fest, daß die solbrol- und ethanolgetauchten Proben (T_{Sol} , T_{EtOH}) im „Alterungsschrank“ trotz ihres (wenn auch geringeren) Massenverlusts dicker geworden sind. Wenn Solbrol im Alkohol gelöst ist, nimmt die Dicke beim Altern stärker zu. Durch das Waschen der Blätter wird die Dickenzunahme verringert ($T_{Sol} W a$), ($T_{EtOH} W a$).

Die stärkere Dickenzunahme des solbrolgetauchten ($T_{Sol} a$) im Vergleich zum ethanolgetauchten Blatt ($T_{EtOH} a$) ist nicht eine Folge der Auflockerung des Fasergefüges aufgrund einer höheren Sensibilität gegenüber den Klimaschwankungen im Alterungsschrank, sondern vielmehr die einer Bildung zusätzlicher chemischer Verbindungen, die die Fasern verhornen und versteifen. Diese Erhöhung der Anzahl der Hauptvalenzbindungen zwischen den Polysacchariden der Faseroberfläche durch den Solbrolzusatz macht sich in der Festigkeit des Papiers bemerkbar. Die durch Solbrol hervorgerufenen zusätzlichen Bindungspunkte im ungewaschenen Zustand erhöhen die Stärke des Zusammenhalts der Fasern im Fasergefüge. Daher zeigt die solbrolgetauchte Probe (T_{Sol}) höhere Doppelfalzzahlen als die Blindprobe (T_{AD}) (vgl. Diagramm 13).

Daten zu R80: 70–82%; Lieferform: Flüssigkeit; Hauptanwendungsgebiet: Desinfektion; Dichte bei 20° C: 0,95 g/cm³; Erstarrungspunkt: 5–12° C; Siedepunkt: 80° C; Flammpunkt: 34° C; Löslichkeiten bei 20° C: Wasser, Alkalien; niedere Alkohole; pH-Wert einer 1%-igen Lösung: 7–8; LD₅₀ Ratte: 350 mg/l.

Das dritte Desinfektionsmittel, „D7“, ist eine wäßrige Formulierung verschiedener Isothioazoline, ohne Formaldehyd. Es wurden 0,1 % in 70%igem vergälltem Ethanol (5 % Methanol) verwendet.

Daten zu D7: Ohne Formaldehyd; Lieferform: Flüssigkeit, Hauptanwendungsgebiet: Gebindekonservierung; Dichte bei 20° C: 1,02 g/cm³; Erstarrungspunkt: ca. –1° C; Siedepunkt: 100° C; Flammpunkt: 100° C; Dampfdruck: 20 mbar (20° C), 90 mbar (50° C); Löslichkeiten bei 20° C: Wasser, niedere Alkohole; pH-Wert einer 1%-igen Lösung: 6; LD₅₀ oral Ratte: > 2000 mg/l.

Doppelfalzzahlen nach dem Eintauchen und Waschen

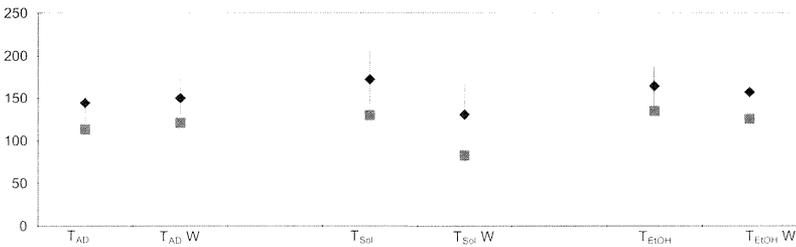


Diagramm 13

Während die Blindprobe beim Waschen an Festigkeit gewinnt (T_{AD} W), nehmen die Doppelfalzzahlen der ethanolisch vorbehandelten Blätter dabei ab ($T_{Sol\ W}$; $T_{EtOH\ W}$). Dies ist sowohl auf das Entfernen der die Bindungspunkte erhöhenden reaktiven Moleküle zurückführbar als auch auf die durch sie verursachte Quellverminderung, was sich im Massen- und Dickenverlust beim Waschen (vgl. Diagramme 9 und 10) äußert. Als ein zusätzlicher die Doppelfalzzahl verringernder Faktor käme eine Depolymerisation in Betracht. Wenn die beim Eintauchen in Solbrol zusätzlich auftretenden Bindungspunkte als potentielle Bruchstellen der Glucoseringe beim Waschen aufgingen, würde dies die Degradation der Zelluloseketten und damit die Verringerung der Einzelfaserfestigkeit bedeuten. Die Veränderungen der Polymerisationsgrade konnten aber nicht ermittelt werden, da die Fasern trotz wesentlicher Überschreitung der in der einschlägigen Norm vorgeschriebenen Auflösezeit nicht in Lösung übergeführt werden konnten.³⁴

Bei der Betrachtung der Festigkeiten soll überdies daran erinnert werden, daß das ethanolgetauchte Blatt (T_{EtOH}) vor dem Waschen besonders dünn ist (vgl. Diagramm 9) und im gealterten Zustand relativ wenig Gewicht verliert (vgl. Diagramm 11) und man deswegen davon ausgehen muß, daß sein Blattgefüge vergleichsweise dicht ist. Je weiter die äußersten Faserschichten von der Mittelachse entfernt liegen, desto stärker werden diese beim Umbiegen beansprucht und desto anfälliger ist das Blatt für den Bruch. Für einen direkten Vergleich der Doppelfalz Zahlen mit den anderen Proben soll daher nicht unerwähnt bleiben, daß die ethanolgetauchten Blätter signifikant dichter sind, wie es die Meßer-

³⁴ Es konnte somit die Grenzviskosität nicht ermittelt werden.

gebnisse bezüglich der Luftdurchlässigkeit³⁵ im gealterten Zustand bestätigen (Diagramm 14).

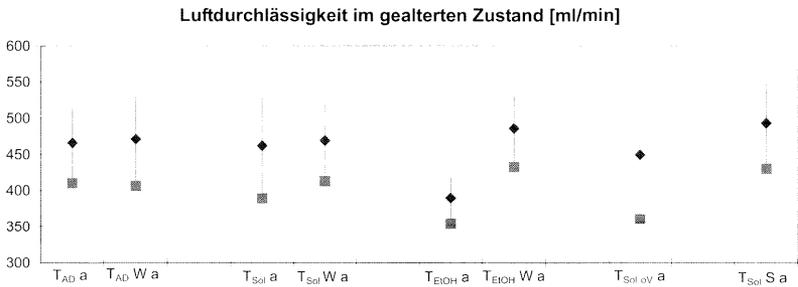


Diagramm 14

Die oben besprochenen Festigkeitseinbußen nach dem Waschen stehen nicht im Widerspruch zu den Ergebnissen des ersten Vorversuchs (vgl. Diagramm 2), denn jene Blätter waren zwar ebenso in Solbrol getaucht und anschließend gewaschen worden, aber die Blätter waren insgesamt einer „Vollrestauration“ unterworfen, d. h. zusätzlich neutralisiert³⁶, geleimt und gepreßt³⁷ worden.

Während der Trocknung, also während des Ausbildens von Wasserstoffbrückenbindungen, die sich in ihrer Stärke von „echten“ chemischen Verbindungen unterscheiden, standen die Blätter beim ersten Vorversuch in der hydraulischen Presse unter Druck. Durch dieses Zusammenpressen der Fasern und der damit verbundenen gegenseitigen Annäherung erhöht sich die Wahrscheinlichkeit für die Ausbildung neuer Wasserstoffbrückenbindungen, und es kann die Doppelfalzzahl³⁸ eines Blattes deutlich erhöht werden.

³⁵ Die Bestimmung erfolgte nach Norm ISO 5636/3. Die Luftdurchlässigkeit nach Bendtsen gibt die Größe des Luftstroms in ml/min an, der unter der Wirkung eines Überdrucks von 1,47 kPa und festgelegten Bedingungen das Probeblatt durchströmt.

³⁶ Die in diesem Projekt nicht untersuchte Neutralisierung erfolgt in der Praxis durch zehnminütiges Eintauchen in eine gesättigte Calciumhydroxidlösung. Dadurch soll die Hydrolyse und die Kristallisation verlangsamt werden.

³⁷ Sie wurden bei einem Druck von 90 bar über Nacht in der Presse gelassen.

³⁸ Grundsätzlich hängt die Doppelfalzzahl von der Festigkeit der Einzelfasern und der Stärke ihres Zusammenhalts im Papiergefüge ab, wobei die Vernetzung zwischen den einzelnen Fasern des Blattgefüges durch eine Vermehrung der Wasserstoffbrückenbindungen oder durch Hauptvalenzbindungen zwischen den Polysaccharidketten der Faseroberfläche erfolgen kann (KÄSSBERGER, Vorgänge (wie Anm. 1), 8).

Um diesen Fragenkomplex anzureißen, wurde für ein Experiment ein Doppelblatt in 12 Teile zerschnitten und nach der Behandlung noch geleimt³⁹ (L) und gepreßt (P). Auf das Vergällungsmittel und das Waschmittel und auch auf die Alterung der Proben wurde dabei verzichtet. Die Meßdaten beziehen sich also auf die ungeschwemmten (T_{AD}) und geschwemmten Blindproben ($T_{AD} S$) und auf die ungeschwemmten/geschwemmten „unvergällten“ solbrolgetauchten Proben ($T_{Sol oV}$, $T_{Sol oV} S$); jeweils im gepreßten/geleimten (LP) und ungepreßten Zustand (Diagramm 15).

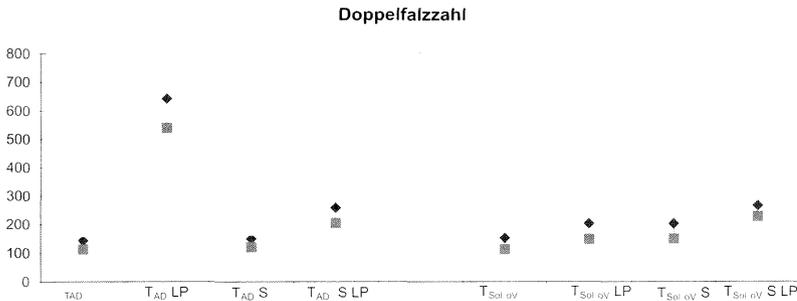


Diagramm 15

Offensichtlich wird die Festigkeitserhöhung durch Trocknen unter Druck höher, v. a. dann, wenn das Blatt vorher weder geschwemmt noch desinfiziert wird ($T_{AD} LP$; $T_{Sol oV}$; $T_{Sol oV} S LP$).

Unter den solbrolgetauchten Blättern kommt es nach der wäßrigen Behandlung zu keiner Doppelfalzzahlverringering, was mit dem Fehlen des Papierwaschmittels und des Vergällungsmittels in Zusammenhang zu bringen ist. Letzteres beeinflusst die Gewichtsveränderung bei der wäßrigen Behandlung (vgl. Diagramm 10) in hohem Maße, so daß aufgrund dieser irreversiblen Aufnahme von Methanol, die sich im gealterten Zustand z. B. durch eine erhöhte Luftdurchlässigkeit des Papiers äußert (vgl. Diagramm 15), ein Behördengang mit Antrag auf Abänderung des Vergällungsmittels wohl rechtfertigen würde. Die Wahl einer geeigneten Alternative ist dabei allerdings eine andere Frage.

³⁹ Mit Hilfe einer automatischen Rakel wurde „Methylcellulose 400“ auf die Versuchsblätter aufgetragen. 40g dieser festen Substanz sind in 2500 ml heißem Leitungswasser aufgelöst worden. Am nächsten Tag wurden daraus 500 ml entnommen und mit kaltem Leitungswasser auf 1500 ml aufgefüllt.

Im Zentrum unserer vorliegenden Untersuchung liegt weder das Vergällungs- noch das Waschmittel, sondern die desinfizierende Substanz. Durch das Schwemmen eines in unvergällten Solbrol getauchten Blattes scheinen jedoch solche Faktoren, die die bei der Ausbildung von neuen Wasserstoffbrückenbindungen involvierten Hydroxylgruppen der *b*-D-Glucose blockieren oder abschirmen können, weitgehend beseitigt, denn das gepresste Papier erreicht ja immerhin fast solche Festigkeit, die es hätte, wenn es nie desinfiziert worden wäre.

Dabei müssen wir aber leider feststellen: Ein in Solbrol getauchtes und anschließend geschwemmtes Hadernpapier kann auch durch Pressen nicht mehr dünner gemacht werden (vgl. Diagramm 16).⁴⁰

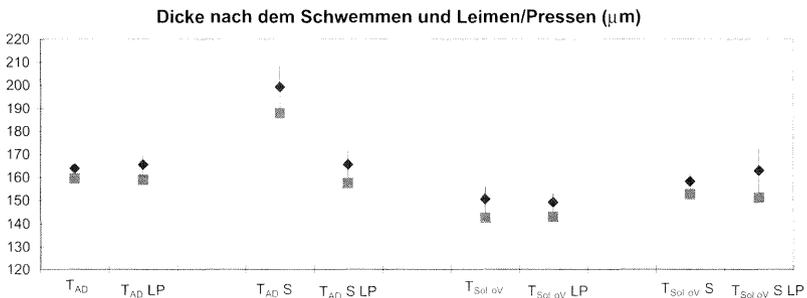


Diagramm 16

Taucht man die Blätter kurz in destilliertes Wasser (T_{AD}), um sie hinterher zu leimen und zu pressen, so sind sie, wenn man sie wieder aus der hydraulischen Presse nimmt (und sie, wie immer, hinreichend lang klimatisiert hat) nicht dünner, sondern um den an der Grenze zur Meßgenauigkeit liegenden Betrag des Leimauftrags dicker geworden ($T_{AD} LP$). Taucht man die Blätter in Solbrol, dann werden sie – wegen des fehlenden Vergällungsmittels Methanol – dünner (vgl. Diagramm 9) und beim Schwemmen dicker ($T_{Sol oV} S$); allerdings nicht in so hohem Ausmaß wie die geschwemmte Blindprobe ($T_{AD} S$). Während letztere sich zusammenpressen läßt ($T_{AD} S LP$), gilt dies für die (wesentlich dünnere) desinfizierte Probe ($T_{Sol oV} S LP$) nicht.

⁴⁰ Die Meßdaten der Dicken beziehen sich auf die jeweiligen Mittelwerte aus einem einzigen Doppelblatt und nicht, wie in der Hauptversuchsreihe, aus zwölf Doppelblättern. Daher weichen sie von letzteren geringfügig ab.

Die Vernetzung durch das Solbrot und die damit verbundene Verengung der Kapillaren aufgrund dieser Desinfektionslösung bzw. des Pressens läßt sich veranschaulichen, indem man den Randwinkel¹¹, den ein Wassertropfen beim Eindringen in das Blatt einschließt, verfolgt. (vgl. Diagramm 17).

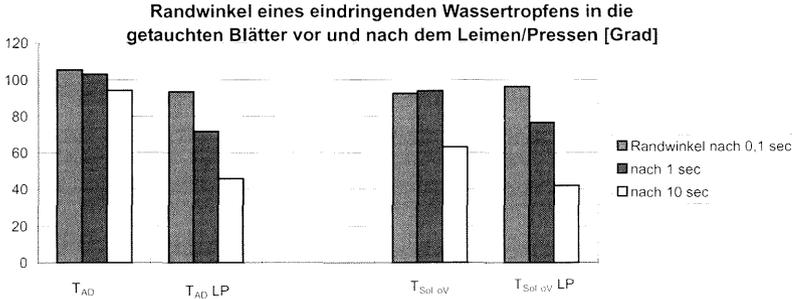


Diagramm 17

Bei der geleimten und gepreßten Blindprobe ist der Winkel schon nach 0,1 sec kleiner, was sich mit zunehmender Zeit verstärkt. Der Tropfen dringt schneller in das Blatt ein und die Leimwirkung geht im Vergleich zur Beeinflussung des Papiers durch „Naßpressen“ unter. Bei den desinfizierten Blättern dringt der Tropfen zuerst schnell, dann langsamer und schließlich schneller ein als bei der Blindprobe. Nach 10 sec ist der Tropfen in das desinfizierte Blatt schneller eingedrungen als in die Blindprobe. Wie beim Pressen¹² erhöht sich also die Saugfähigkeit eines Blattes durch den Einfluß dieser Desinfektionslösung.

Im Gegensatz zum Pressen führt das Quellen des Papiers zu einem langsameren Eindringen des Tropfens (vgl. Diagramm 18).

¹¹ Die Messung erfolgt automatisch über eine Videokamera, deren Bildfläche senkrecht zur Papieroberfläche steht. Über ein Bildanalysesystem werden die von der Zeit abhängigen Größen, der Randwinkel die Tropfenbreite, die Tropfenfläche, die Tropfenhöhe und das Tropfenvolumen, für jedes von der Kamera aufgenommene Bild berechnet und in einem Computer abgespeichert.

¹² Es wäre interessant und bei Gelegenheit nachzuholen, gepreßte Blätter zu altern, um entsprechende Meßdaten über das Ausmaß etwaiger nachträglicher Einbußen zur Verfügung zu haben. Es gibt nämlich Hinweise, daß Naßpressen Faserschädigungen und Veränderungen hervorruft (z. B. Volker GEHR, Untersuchungen zur Bleiche unterschiedlicher Altpapierstoffe für die Herstellung hochwertiger Druck- und Pressepapiere, o. O. 1991, 9).

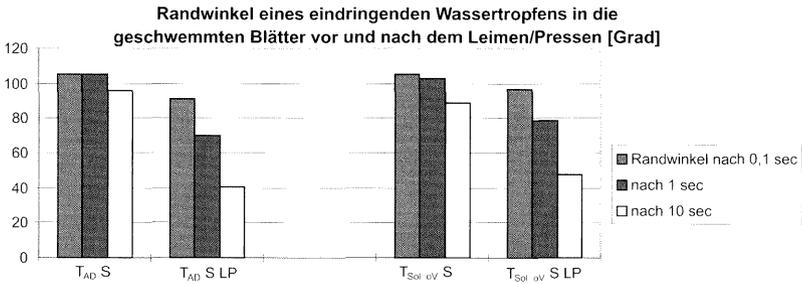


Diagramm 18

Ein Vergleich mit Diagramm 17 zeigt, daß der Tropfen sowohl in die geschwemmte Blindprobe ($T_{AD} S$) als auch in die geschwemmte desinfizierte Probe ($T_{Sol oV} S$) schneller eindringt als in die jeweils ungeschwemmte Version. Während das Pressen aber bei der geschwemmten Blindprobe ($T_{AD} S LP$) die Eindringgeschwindigkeit des Tropfens stark erhöht, ist dies bei der analog behandelten desinfizierten Probe ($T_{Sol oV} S LP$) in weniger hohem Ausmaß der Fall.

Damit ist der Beweis erbracht, daß die Desinfektionslösung auch dann das Papier verändert, wenn weder Vergällungsmittel noch Waschmittel beteiligt sind.

Für die anderen getesteten desinfizierenden Substanzen, „R80“ und „D7“, stehen keine Meßwerte bezüglich der Varianten „ohne Vergällungsmittel“ bzw. „ohne Waschmittel“ zur Verfügung. Es können für Blätter, die in diese Desinfektionslösungen getaucht und anschließend gewaschen wurden, keine Aussagen getroffen werden, wie sich die Blätter verhalten hätten, wenn man auf das Vergällungs- bzw. Waschmittel verzichtet hätte. Deshalb ist der folgende Vergleich der Eigenschaften von Hadernpapier, das in die unterschiedlichen Desinfektionslösungen getaucht und anschließend gewaschen wurde, nur beschränkt zulässig (vgl. Diagramme 19 und 20).

**Eigenschaften von Hadernpapier,
getaucht in 3 verschiedene Desinfektionsmittel**

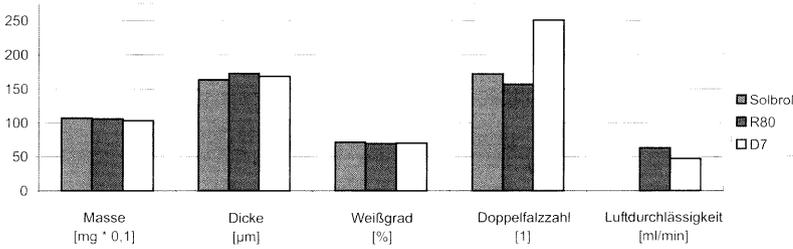


Diagramm 19

**Eigenschaften dieser getauchten Hadernpapiere
nach dem Waschen**

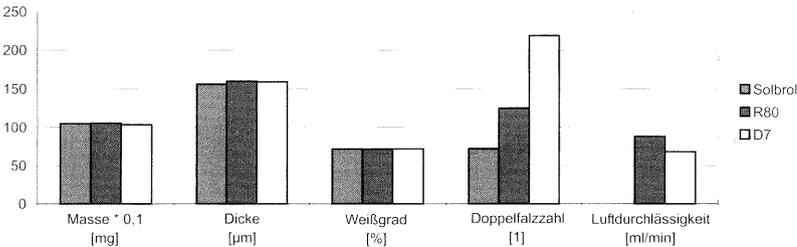


Diagramm 20

Das solbrolgetauchte Blatt verliert beim Waschen vor allem an der Höhe der Doppelfalzzahl.⁴³ R80 könnte aufgrund seiner eher mäßigen Wirksamkeit gegen viele Schimmelpilze bei vergleichsweise hoher Toxizität und wegen der durchaus enttäuschenden aus der Reihe der für die Restaurierung in Frage kommenden Desinfektionsmittel ausgeschlossen werden. Die Desinfektionslösung D7 hingegen stellt für gewisse Schadensfälle (z. B. *Monilia*-Befall) durchaus eine geeignete Alternative zu Solbrol dar.

Vor allem im gewaschenen Zustand zeigen die auf verschiedene Art desinfizierten Blätter während der künstlichen Alterung (vgl. Diagramme 21 bis 23) so geringe Unterschiede, daß kein Argument gefunden

⁴³ Meßwerte bezüglich der Luftdurchlässigkeit im ungealterten Zustand sind nicht vorhanden, es ist aber wahrscheinlich, daß die Luftdurchlässigkeit beim Waschen erhöht wird.

werden kann, warum man sich bei der Desinfektion von befallenen Archivalien auf ein einziges verwendbares Desinfektionsmittel beschränken sollte. Somit ist es möglich, bei minimalem Mehraufwand in der Restaurierung wesentlich höhere „Einzelblattgerechtigkeit“ walten zu lassen, d. h. die jeweils am Blatt wachsenden Pilze gezielt abzutöten.

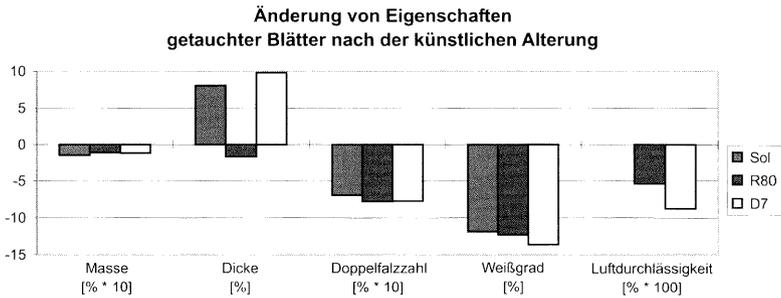


Diagramm 21

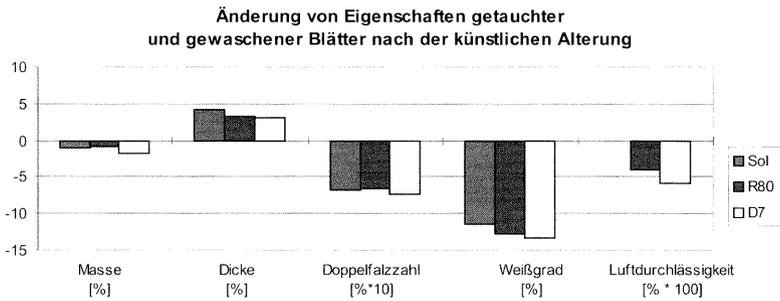


Diagramm 22

Änderung von Eigenschaften nicht desinfizierter Blätter
nach der künstlichen Alterung

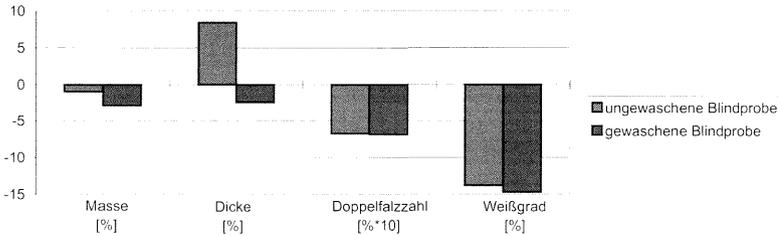


Diagramm 23

3. Zusammenfassung

So wie ein Arzt nicht einem gesunden Menschen, bloß weil dieser einmal einen Krebskranken gesehen hat, eine Chemotherapie verschreibt, wird auch der Restaurator ein Archivalie ohne sichtbare Pilzschäden keiner Desinfektion unterziehen. Im Notfall aber macht die Vielfalt der existierenden Pilzspecies und die damit verbundene Verschiedenheit in ihrer Empfindlichkeit gegenüber einzelnen Fungiziden den Einsatz der jeweils noch wirksamen Desinfektionsmittel bei kleinstmöglicher Beeinträchtigung der Archivalien und Toxizität wünschenswert.

Dank der am Institut für Papier- Zellstoff- und Fasertechnik an der Technischen Universität in Graz entwickelten Methode der „dynamischen“ Alterung ist es erstmals möglich geworden, die Langzeitwirkung grundlegender Restaurierungsschritte an pilzbefallenen Archivalien zu untersuchen.

Im ersten Abschnitt der vorliegenden Arbeit wird die Problematik beim Aufbau einer geeigneten Versuchsanordnung dargestellt, wobei eine Abwägung zwischen Praxishöhe und Reproduzierbarkeit vorgenommen wird; im zweiten Abschnitt werden die insgesamt rund tausend Meßergebnisse miteinander verglichen und diskutiert.

Es wird der Schluß gezogen, daß es während der Einwirkung von alkoholischen Desinfektionslösungen zu chemischen Verbindungen mit der Zellulose kommt, die die Faser für Wasser weniger zugänglich machen, wozu in nicht geringem Maß das Vergällungsmittel des Alkohols seinen Beitrag leistet, denn Methanol wird offenbar von der Zellulose irreversibel aufgenommen. Eine Alternative könnte möglicherweise

Petrolether darstellen, was freilich untersucht werden müßte. Zu den weiteren ungeklärten Fragen gehören die Auswirkungen der in diesem Projekt überhaupt nicht berücksichtigten Neutralisation der im Papier vorhandenen Säure oder der nur angerissene Fragenkomplex zum Leimen und Pressen wie auch die Frage nach den unterschiedlichen Hadernpapieren. Obzwar es beim auf die Desinfektion folgenden Waschen zu einem Herausschwemmen giftiger Fungizide kommt und auch die Veränderung, welche handgeschöpftes Hadernpapier bei der Desinfektion erleidet, teilweise rückgängig gemacht werden kann, ist v. a. in Hinblick auf die bei der wäßrigen Behandlung eintretende „Quellung“ die Notwendigkeit eines Vergleichs mit nichtwäßrigen Desinfektionsmethoden, insbesondere die Vergasung mit Ethylenoxid, besonders wünschenswert und zwar unter Berücksichtigung des nicht nebensächlichen Schreibstoffs.