

Flüchtige organische Verbindungen in Graphischen Sammlungen

Eine Bewertung unter Bezugnahme auf die Sammlung
Karl Friedrich Schinkel am Kupferstichkabinett Berlin

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades an der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste
Stuttgart im Bereich Kunstwissenschaften

Vorgelegt von

Dipl.-Rest. Fabienne Meyer

Restauratorin (Stellvertr. Leitung), Kupferstichkabinett, Staatliche Museen zu Berlin

Tag der Promotionsprüfung: 22.06.2015

Rektorin: Petra von Olschowski

1. Betreuerin: Prof. Dr. Irene Brückle, Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart

2. Betreuerin: Ao. Univ. Prof. Dr. Antje Potthast, Universität für Bodenkultur, Wien

1. Berichterstatterin: Prof. Dr. Irene Brückle, Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart

2. Berichterstatterin: Ao. Univ. Prof. Dr. Antje Potthast, Universität für Bodenkultur, Wien

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	7
Abstract.....	11
1 Einleitung	17
2 Der Abbau von Papier.....	25
3 Einfluss potentiell schädigender Luftinhaltsstoffe auf die Papieralterung.....	29
3.1 Wechselwirkungen zwischen flüchtigen Verbindungen und Papier.....	29
3.2 Anorganische Luftinhaltsstoffe	30
3.3 Flüchtige organische Verbindungen (VOCs)	32
3.4 Primär- und Sekundäremissionen.....	36
3.5 Wirkung von VOCs auf Papier	38
3.6 Papier als Emissionsquelle	40
3.7 Einflussfaktoren: Wasser und Temperatur.....	43
4 Bewertung von Innenraumluftbelastungen	46
5 Die Sammlung Schinkel – Einfluss von VOCs	53
5.1 Die Papiere.....	53
5.2 Die Zeichenmaterialien	62
5.3 Die Lagerungsmaterialien als mögliche Emissionsquellen.....	66
6 Untersuchung und Bewertung des VOC-Aufkommens in der Sammlung Schinkel	73
6.1 Oddy-Tests.....	73
6.2 Wiederholung und Erweiterung der Korrosionstests.....	79
6.3 Immissionsituation in den Aufbewahrungsschränken I	81
6.4 Emissionen aus den Lagerungsmaterialien	91
6.5 Essigsäure- und Ameisensäuregehalt in den Lagerungsmaterialien.....	98
6.6 Anteil flüchtiger Essig- und Ameisensäure am TVOC-Gehalt	103
6.7 Konzentration flüchtiger Ameisensäure im Magazinschrank	105
6.8 Aufnahme flüchtiger Essig- und Ameisensäure durch Papier	107
6.9 Immissionsituation in den Aufbewahrungsschränken II	121
6.10 Wirkung der aus den Lagerungsmaterialien emittierenden VOCs auf Papier	127
6.11 Eignung von Polyester-Folien zur langfristigen Lagerung von Objekten auf Papier ...	137
7 Maßnahmen: Senkung der VOC-Konzentration	154
7.1 Vermeidung bzw. Austausch der Emissionsquellen	154
7.2 Erhöhung der Luftaustauschrate.....	156
7.3 Integration von Barrierematerialien	160
7.4 Einsatz von Sorbentien	161

8 Maßnahmen: Mechanischer Schutz der Werke	163
9 Schlussbetrachtung	174
Literaturverzeichnis	180
Abkürzungsverzeichnis	195
Abbildungsnachweis.....	196
Herstellernachweis	197
Anhang A: Ergebnisse der Untersuchungen der Immissionssituation	199
Anhang B: Übersicht der per Gasraumanalyse-GC/MS ermittelten Komponenten	206

Vorabpublikationen

Im Zusammenhang mit der Dissertation „Flüchtige organische Verbindungen in Graphischen Sammlungen – eine Bewertung unter Bezugnahme auf den Bestand Karl Friedrich Schinkel am Kupferstichkabinett Berlin“ wurden folgende Vorabpublikationen teils in Koautorenschaft veröffentlicht.

Meyer, F.; Volland, G.; Hansen, D.; Knjasev, V.: *The „Schinkel’s Legacy“ Project at the Kupferstichkabinett Berlin – Air Quality in Storage Cabinets – Cause and Effect*; *Restaurator* 35, 2 (2014): 81–112.

Meyer, F.: *„Mit großer Leichtigkeit in pünktlichster Manier“*. *Kunsttechnologische Untersuchungen an den Zeichnungen Karl Friedrich Schinkels*. In: Schulze Altcapenberg, H-Th.; Johannsen, R. (Hrsg.): *Karl Friedrich Schinkel – Historie und Poesie*; Katalog zur Ausstellung am Kupferstichkabinett Berlin, 2012

Meyer, F.; Dietz, G.: *Kunsttechnologische Untersuchungen an den Zeichnungen der ersten italienischen Reise Karl Friedrich Schinkels*. In: *Studienbuch zum Projekt: Schinkels Erbe – vom Depot in den Diskurs*, 2012

Zusammenfassung

Die Arbeit befasst sich mit flüchtigen organischen Verbindungen (VOCs= volatile organic com-pounds) in graphischen Sammlungen. Zahlreiche Bestände mit Kunstwerken auf Papier sind aufgrund der Materialzusammensetzung der Objekte selbst oder aufgrund bestehender, nicht ohne kritische Eingriffe veränderbarer Lagerungs- und Präsentationsbedingungen hohen VOC-Konzentrationen ausgesetzt. Die Sammlung der Zeichnungen und Druckgraphiken des Künstlers und Architekten Karl Friedrich Schinkel (1781-1841) am Kupferstichkabinett der Staatlichen Museen zu Berlin war bis 2012 in Schränken aus Melamin-beschichteten Spanplatten auf Einlegeböden aus Buchenvollholz untergebracht. Die Arbeiten waren größtenteils auf historische, farbige Untersatzkartons bisher unbekannter Zusammensetzung aufgeklebt und stapelweise in Zeichnungsmappen verwahrt. Der Bestand wurde als repräsentatives Beispiel für zahlreiche vergleichbare Sammlungen herangezogen, um an ihm exemplarisch das VOC-Aufkommen in der Objekt-umgebung zu ermitteln, mögliche Emissionsquellen zu identifizieren und deren Effekt auf die auf Papier ausgeführten Werke zu untersuchen.

Die Zeichnungen Schinkels wurden zunächst einer kunsttechnologischen Untersuchung unterzogen, um Aussagen zu den im 19. Jahrhundert gebräuchlichen bzw. vom Künstler bevorzugten Träger-, Zeichen- und Malmaterialien zu treffen und daraus erste Vermutungen zu ihrer Empfindlichkeit gegenüber VOCs ableiten zu können. Zur Überprüfung des Emissionsverhaltens der bisher zur Lagerung der Sammlung eingesetzten Materialien wurden diese zunächst einem Oddy-Test unterzogen. Nach dieser ersten Einschätzung erwiesen sich alle getesteten Materialien bis auf den Bezugsstoff der Einlegeböden als zur permanenten Lagerung von Kulturgütern ungeeignet oder nur zur temporären Lagerung geeignet. Besonders die Einlegeböden aus Buchenholz führten zu einer auffällig starken Korrosion der Bleiplättchen. Im nächsten Schritt wurde die Immissionssituation in einem der Aufbewahrungsschränke der Sammlung Schinkel untersucht. Es zeigte sich, dass die Konzentration flüchtiger Essigsäure mit bis zu ca. 5000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, und von Formaldehyd mit bis zu 118 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ im Vergleich zu allen anderen identifizierten VOCs deutlich erhöht war. Hauptemissionsquelle für Essigsäure schienen die Regalbretter und die Schrankaußenwände, für Formaldehyd die Schrankaußenwände zu sein.

Um die im Schrank identifizierten Verbindungen ihren Emissionsquellen zuordnen zu können, wurden die einzelnen Lagerungsmaterialien per Gasraumanalyse-Gaschromatographie/ Massenspektrometrie (S-HS-GC/MS) auf emittierende VOCs hin untersucht. Dabei wurde eine Vielzahl flüchtiger Verbindungen identifiziert. Die Emission von Essigsäure wurde auch quantitativ ermittelt. Die Untersuchung ergab, dass von den Einlegeböden, den Schrankaußenwänden und von dem Leder der historischen Zeichnungsmappen das höchste Essigsäureemissionspotential ausgeht. Flüchtige Ameisensäure wurde bei den Untersuchungen der Immissionssituation wie auch der Emissionen aus den Lagerungsmaterialien methodenbedingt zunächst nicht mit erfasst. Um dennoch eine Aussage über ihre Konzentration in den Lagerungsschränken zu treffen und die zukünftige Entwicklung der Immissionssituation abschätzen zu können, wurden die Gehalte der in den Lagerungsmaterialien selbst enthaltenen Ameisen- wie auch Essigsäure durch Extraktion mit nachfolgender ^1H -Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) ermittelt. Es zeigte sich, dass neben den mobilen, momentan zur Verfügung stehenden organischen Säuren ein weitaus höherer Anteil in den Lagerungsmaterialien enthalten ist, der erst über einen längeren Zeitraum hinweg bzw. infolge eines alterungsbedingten Abbaus nach und nach freigesetzt wird. Die Maßnahme, den

Schrank oder einzelne Lagerungsmaterialien auszulüften, konnte daher nicht als langfristig wirksam beurteilt werden. Aus den Untersuchungen zusammen mit einer Literaturlauswertung zu Essig- und Ameisensäurekonzentrationen in Umgebungen mit Holzwerkstoffen wurde in Annäherung die Konzentration flüchtiger Ameisensäure im Schrank abgeleitet, sie beträgt ca. 700 µg/m³. Um den Effekt flüchtiger Essig- und Ameisensäure auf die Werke Schinkels abschätzen zu können, wurde das Aufnahmeverhalten unterschiedlicher Papiere gegenüber diesen Verbindungen per ¹H-Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) nach Extraktion untersucht. Es zeigte sich, dass Papier grundsätzlich in der Lage ist, saure flüchtige Verbindungen zur Einstellung eines Konzentrationsgleichgewichts aus einer Umgebung mit hoher VOC-Konzentration aufzunehmen. Die Anwesenheit alkalischer Inhaltsstoffe erhöht das Aufnahmevermögen der Papiere signifikant. Auch ein hoher Anteil an Hemicellulosen und Lignin sind möglicherweise für eine höhere Aufnahme organischer Säuren verantwortlich. Es wurde durch einen erweiterten Strlič-Test nachgewiesen, dass die bislang zur Lagerung der Sammlung Schinkel eingesetzten Materialien, das heißt, sowohl die holzbasierten Möblierungsmaterialien als auch die historischen Hüllmaterialien zumindest unter verschärften Alterungsbedingungen den Abbau von Papier beschleunigen. Dabei konnte eine Korrelation zwischen der Menge der emittierten Essigsäure und dem Schädigungsgrad der Referenzpapiere festgestellt werden. Darüber hinaus scheint es aber noch weitere flüchtige Verbindungen zu geben, die den Papierabbau wesentlich stärker beeinflussen. Besonders von den Komponenten der historischen Zeichnungsmappen und dem Leder der Zeichnungsmappen aus den 1970er Jahren ging ein verhältnismäßig hohes Schädigungspotential aus, das höher war als das der Einlegeböden und der Schrankaußenwände, obwohl letztere wesentlich mehr Essigsäure freisetzen. Es wurde vermutet, dass ein weiterer wichtiger, bislang unbekannter Faktor für die Beschleunigung der Papieralterung in der Anwesenheit von Ameisensäure liegt. Weiterführende Untersuchungen der Emission von Ameisensäure aus ausgewählten Lagerungsmaterialien bestätigten den Zusammenhang zwischen der Menge der aus den Testmaterialien emittierten Ameisensäure und dem Schädigungsgrad der Referenzpapiere.

Auf Basis der Untersuchungsergebnisse wurde die Sammlung Schinkel in ein neues Lagerungssystem überführt. Die Regalbretter als Hauptemissionsquelle für flüchtige Essigsäure wurden gegen emissionsarme, pulverbeschichtete Stahlböden ausgetauscht. Die Zeichnungsmappen, die unter den Lagerungs- und Möblierungsmaterialien mit dem höchsten Schädigungspotential gegenüber Papier aufwiesen, wurden gegen neue Hüllmaterialien ersetzt. Zur Erhöhung der Luftwechselrate wurden Lüftungsschlitze so in die Schränke eingebaut, dass sie einen Kamineffekt erzeugen und somit für die Durchmischung der Schrankinnenluft mit der weniger belasteten Magazinluft sorgen. Die Auskleidung der Holzoberflächen im Schrank mit alkalisch ausgerüsteten Papieren als Chemiesorbentien erwies sich als unwirksam zur Senkung der Konzentration organischer Säuren im Schrankinneren, weshalb auf diese Maßnahme verzichtet wurde.

Die Neulagerung der Zeichnungen und Druckgraphiken Schinkels diente nicht allein der Senkung des VOC-Aufkommens; aufgrund der langjährigen, frequenten Nutzung der Werke in Verbindung mit ihrer wenig geeigneten, gestapelten Unterbringung in Zeichnungsmappen war es zu zahlreichen mechanischen Schäden, wie Oberflächenabrieb und einer Stauchung der Randbereiche gekommen. Um weiteren Schäden vorzubeugen, wurde jedes einzelne Werk in einen Umschlag aus Karton bzw. einer Kombination aus Karton und Polyesterfolie gelegt. Der Einfluss der Umschlagmaterialien auf die Anreicherung flüchtiger Verbindungen in der Objektumgebung wurde zuvor untersucht. Es zeigte sich, dass bei der avisierten, gestapelten Lagerung der Objekte in Umschlägen eine Akkumulation saurer, aus den Objekten selbst emittierender Verbindungen unvermeidbar ist.

Die Permeabilität des Umschlagmaterials scheint aber die VOC-Konzentration in der unmittelbaren Objektumgebung nur in den obersten Lagen des Stapels zu beeinflussen, so dass Umschläge aus einer Kombination von Polyesterfolie und Karton nicht schlechter abschnitten als solche aus Karton allein. Zur gesammelten Unterbringung der einzelnen, in die Umschläge eingelegten Arbeiten wurden neue Behältnisse entwickelt, die platzsparend und leicht sind, die Handhabung und Nutzung der teils großformatigen Werke vereinfachen und den Objekten ausreichenden Schutz vor zukünftigen mechanischen Schäden bieten.

Abstract

Volatile organic compounds in collections of drawings and prints. An assessment with reference to the collection of Karl Friedrich Schinkel at the Kupferstichkabinett Berlin

The PhD thesis examines the presence and effect of volatile organic compounds (VOC) in collections of drawings and prints. Numerous collections of works of art on paper are exposed to high VOC levels either due to the composition of the objects themselves or due to established storage- and presentation-specific conditions that cannot be changed without critical intervention. Until 2012, the collection of drawings and prints of the artist and architect Karl Friedrich Schinkel (1781-1841) at the Kupferstichkabinett of the State Museums in Berlin was stored inside cabinets made of melamine-laminated chipboard panels and on shelves made of beech wood. Most of the objects were mounted on historical, coloured cardboard of unknown composition and stored in piles inside portfolios. The collection was used as a representative example for numerous, comparable collections to investigate the VOC concentration in the object's environment, to identify potential emission sources and to evaluate their effect on artworks on paper.

Initially, Schinkel's drawings were subjected to an art-technological investigation in order to gain more information on the papers, drawing and painting materials that were typically used in the 19th century and were preferred by Schinkel himself. Preliminary conclusions about their sensitivity to pollutants could accordingly be drawn. In order to assess the emission behaviour of the various storage materials of the Schinkel collection, Oddy tests were carried out. In this initial assessment all tested materials were shown to be unsuitable for permanent use or to be suitable for temporary use only, with the exception of the fabric covering the shelving boards. The boards made of beech wood caused particularly strong corrosion of the lead samples. In a second step, the air composition in the interior of one of the cabinets was investigated. Measuring up to 5000 µg/m³, the concentration of volatile acetic acid was found to be high compared to all other VOCs identified, as well as the concentration of formaldehyde with up to 118 µg/m³. The shelving boards were considered to be the main emission source of acetic acid. For formaldehyde, the exterior walls of the cabinets and the shelving boards were the main emission source.

In order to assign the identified VOCs inside the cabinets to their emission sources, the VOCs emitted from every single housing material were analysed using static-headspace/ gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC/MS). A large number of VOCs could be identified. The emission of acetic acid was also quantified. It was found that the shelving boards, the exterior walls of the cabinets and the leather covering the spines of the historical portfolios showed the highest emission potential of acetic acid. Formic acid could not be detected in the measurements of the air quality inside the cabinets and of the emissions from the storage materials for technical reasons. In order to draw conclusions about its concentration inside the cabinets and to predict the future development of the immission values, the levels of formic acid and acetic acid inside the storage materials themselves were analysed using extraction and quantification by proton nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H-NMR). It was shown that in addition to the mobile organic acids currently present in the storage materials, considerably greater levels of them were found which would be released over time as a result of the age-related degradation. Thus, simply ventilating the cabinet or individual storage components cannot be considered an effective long

term measure to reduce the VOC concentration. Based on the investigations described above and a literature review of levels of acetic acid and formic acid measured in the environment of wood-based products, the concentration of volatile formic acid inside the cabinets was extrapolated to be approximately $700 \mu\text{g}/\text{m}^3$. In order to assess the effect of volatile acetic acid and formic acid on Schinkel's works, the adsorption behaviour of various papers towards these compounds was investigated using extraction and quantification by proton nuclear magnetic resonance spectroscopy ($^1\text{H-NMR}$). It was shown that paper will generally take up volatile acidic compounds from its surroundings with a higher concentration in order to establish a concentration equilibrium. The presence of alkaline compounds significantly increases the ability to adsorb acids. Further, a high content of lignin and hemicelluloses could also be responsible for an increased uptake of organic acids. Using an extended modification of the Strlič Test, it was demonstrated that the materials previously used for housing the Schinkel collection, i.e. the wood-based furniture materials and the historical housing materials will accelerate the decay of paper, at least under reinforced climate conditions. A correlation between the amount of emitted acetic acid and the degree of paper degradation was observed. However, other volatile compounds seem to have a greater influence on paper degradation. The historical housing materials demonstrated a comparably high capacity to effect degradation. This potential was greater than that of the shelving boards and of the cabinet walls, despite the emission of acetic acid of the latter being considerably higher. It was assumed that one important factor for increased degradation of the cellulose that was unknown so far is the presence of formic acid. Further investigations on the emission of formic acid from selected storage materials confirmed the correlation between the quantity of emitted formic acid and the degree of degradation of the test papers.

Based on the above results, the Schinkel collection was transferred to a new storage system. The shelving boards, presenting the main emission source for volatile acetic acid, were changed to low emissive, powder-coated steel shelves. The portfolios that had been shown to have one of the greatest damaging potential on paper were replaced by new enclosures. To increase the air exchange rate, ventilation slots were integrated into the cabinets, resulting in a chimney effect and thus increasing the dilution of the air inside the cabinet with the surrounding, less contaminated air. The lining of the shelves with papers containing an alkaline reserve as chemisorbents to reduce the concentration of volatile organic acids proved to be ineffective for the given storage conditions. For this reason the measure was not taken.

However, reducing the VOC concentration was not the only objective of rehousing the collection of Schinkel's drawings and prints. Frequent access to the works over a long period of time in addition to their inappropriate storage in piles within portfolios had caused severe mechanical damage such as surface abrasion and compression of the edges. To prevent any further damage, every single artwork was inserted into a folder made either from cardboard or from a combination of polyester film and cardboard. The influence of the folder materials on the accumulation of acidic volatile compounds in the object's surrounding was tested. It was shown that an accumulation of acidic volatile compounds emitted by the objects themselves is unavoidable when storing them in piles inside folders. However, the permeability of the folder material seems to have influence on the VOC concentration in the object's surrounding only in the upper layers of the piles. Thus, the folders made from a combination of polyester film and cardboard did not show poorer results in the tests than the folders made of cardboard only. For the collective storage of the individual artworks inside the folders, new enclosures were developed that are space-saving and lightweight.

This will facilitate the handling and consultation of the objects, many of which are of large format, and will afford them sufficient protection from mechanical damage.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Irene Brückle für die engagierte Betreuung dieser Arbeit und für ihre unermüdliche, fachliche Unterstützung. Gleichmaßen möchte ich mich auch bei Ao. Univ. Prof. Dr. Antje Potthast für ihre aufmerksame Betreuung und für die Begleitung der naturwissenschaftlichen Untersuchungen bedanken. Ein großer Dank gilt Dr. Gerhard Volland für die Durchführung naturwissenschaftlicher Untersuchungen und für seine Bereitschaft, sich in konservierungswissenschaftliche Fragestellungen einzudenken. Prof. Dr. Gerhard Banik danke ich für die Betreuung der ersten Phase meiner Arbeit in Vertretung für Prof. Dr. Irene Brückle.

Sehr herzlich bedanke ich mich bei Manuel Becker, MSc., Dipl.-Ing. Dagmar Hansen und Dr. Vladimir Knjasev für die Durchführung weiterer naturwissenschaftlicher Untersuchungen. Untersuchungen führten auch Dr. Myung-Joon Jeong, Dr. Kyujin Ahn und Dr. Ute Henniges, Sabine Schwerdtfeger und Prof. Dr. Stephan Simon durch. Dipl.-Rest. Nora Velensek führte Oddy-Tests im Rahmen einer Semesterarbeit am Studiengang Konservierung und Restaurierung von Kunst auf Papier, Archiv- und Bibliotheksgut durch.

Dipl.-Rest. Georg J. Dietz gab mir uneingeschränkte Freiheit für die Durchführung meiner Arbeit am Kupferstichkabinett Berlin, ich danke ihm für seinen fachlichen Rat und für zahlreiche inspirierende Gespräche. Prof. Dr. Hein Th. Schulze Altcappenberg danke ich für seine Unterstützung meiner Arbeit im Rahmen des Schinkel-Forschungsprojekts.

Michael Kühner und Dipl.-Ing. Günther Wegele †, Klug Conservation, berieten mich bei der Entwicklung des neuen Hülsystems und stellten zahlreiche Muster und Materialproben zur Verfügung. Gabi Kleindorfer, GMW Vilsheim und der Firma Pütz-Folien Taunusstein verdanke ich Muster unterschiedlicher Folien.

Folgende Personen haben meine Arbeit durch ihren Rat und ihre Bereitschaft, ihr Fachwissen mit mir zu teilen, unterstützt: Prof. Dr. John Baty, Bill Minter, Douglas Nishimura, Linda Stiber Morenus, Inge Wolf M.A. und Valerian J. Wolenik gaben mir wertvolle Auskünfte zu den Eigenschaften von PET-Folien und deren Einsatz zur Langzeitlagerung von Objekten auf Papier. Julia Bispinck-Rossbacher, Michaela Brand, Dipl.-Rest. Eva Glück, Christine Göppinger, Barbara Korbel, Matthes Nützmann und Dipl.-Rest. Cornelia Weik berieten mich zur Lagerung (großformatiger) Arbeiten auf Papier. Stefan Feyerabend, Stephen Hill, Hildegard Homburger, Andrea Lothe und Dr. Peter F. Tschudin verdanke ich hilfreiche Hinweise zur Papiergeschichte. Mein Dank gilt auch dem Papiermuseum Eberswalde, dem Stadtarchiv Eberswalde, dem Geheimen Staatsarchiv und Zentralarchiv der Stiftung Preußischer Kulturbesitz für die Möglichkeit, deren Sammlungen und Bestände für meine Recherchen uneingeschränkt nutzen zu dürfen.

Uwe Tusel, Thomas Niestroy und die Mitarbeitern der Firma USE Berlin wie auch Axel Milde und seine Mitarbeitern der Schreinerwerkstatt der Staatlichen Museen zu Berlin waren am Umbau der Lagerungsschränke beteiligt. Anke Mila Menck und Emanuel Geisser sei für das Design der Piktogramme und der Beschriftungsschilder wie auch, zusammen mit Michel Hansow, für ihre engagierte Unterstützung bei der Umsetzung der Neulagerung sehr herzlich gedankt. Für die Unterstützung bei den kunsttechnologischen Untersuchungen der Zeichnungen und die Aufnahme

der Wasserzeichen danke ich Jessica Sandrock BA, Dipl.-Rest. Svenja Heidenreich, Dipl.-Rest. Maïke Schmidt, Dipl.-Rest. Lina Wällstedt und Cordula Severit. Dipl.-Phys. Peter Meinschmidt führte die thermographischen Aufnahmen von Wasserzeichen an den Papieren Schinkels, Anna Schultz MA Archivrecherchen im Rahmen des Schinkel-Projekts durch. Alle Mitarbeiter des Kupferstichkabinetts der Staatlichen Museen zu Berlin haben das Projekt mit zahlreichen inspirierenden Diskussionen und wertvollen Hinweisen zur Lagerung von Zeichnungen und Druckgraphiken bereichert. Ihnen danke ich für die freundliche Aufnahme der „Schinkel-Truppe“ am Kupferstichkabinett.

Die Arbeit ist im Rahmen des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten interdisziplinären Forschungsprojekts: *Das Erbe Schinkels – vom Depot in den Diskurs* (Förderkennzeichen: 01UB910; Laufzeit September 2009 bis Dezember 2012) entstanden. Ich danke dem BMBF, durch dessen großzügige Förderung diese Arbeit ermöglicht wurde und zahlreiche naturwissenschaftliche Untersuchungen durchgeführt werden konnten.

Jochen und meinen Freunden danke ich für ihre stetige Unterstützung, für ihr Verständnis angesichts der gewissen Einseitigkeit mancher Gespräche und für zahlreiche „warme Mahlzeiten“ in intensiven Arbeitsphasen. Dr. Eva Hummert danke ich für ihren fachlichen Rat und die geteilten Freuden und Leiden beim Verfassen einer Dissertation. Patricia und Jon danke ich für die Korrektur des englischen Abstracts.

Meinen Eltern möchte ich für ihre uneingeschränkte Unterstützung und ihr Vertrauen in all den Jahren danken.

1 Einleitung

In Museen bewahrte und ausgestellte Kulturgüter sind oft erhöhten Konzentrationen flüchtiger organischer Verbindungen (engl. „volatile organic compounds“, im Folgenden mit „VOCs“ abgekürzt) ausgesetzt, wobei zu ihrer Wirkung auf Objekte organischer Zusammensetzung wie Papier bisher wenig bekannt ist. VOCs sind organische Verbindungen mit niedrigem Dampfdruck, die schon bei Raumtemperatur teils als Gase vorliegen können. Nach Definition der Weltgesundheitsorganisation werden organische Substanzen mit einem Siedepunkt von ca. 60°C bis 290°C als VOCs klassifiziert (WHO 1989). VOCs entstehen hauptsächlich in Innenräumen, wobei Gebäude-, Einrichtungs- und Möblierungsmaterialien, zur Lagerung oder Präsentation verwendete Materialien oder aber die Objekte selbst als Emissionsquellen fungieren können (Hatchfield 2002: 3 und 22–30). Von VOCs zu unterscheiden sind anorganische gasförmige, staubförmige oder staubgebundene Verbindungen, die meist als „Luftverschmutzung“ in der Außenluft generiert werden (Schieweck 2006: 21).¹

Da sich die Emissionsquelle von VOCs nicht in direktem Kontakt zum musealen Objekt befinden muss, wird ihr negativer Einfluss meist erst dann festgestellt, wenn es bereits zu einer Objektschädigung gekommen ist. Bei anorganischen Materialien ist diese deutlich an Veränderungen der Oberfläche wie einer Korrosion von Metallen oder der Bildung von Ausblühungen auf kalkhaltigen Materialien oder auf Glas (Grzywacz 2006: 12–18) ablesbar und tritt zeitnah nach der Exposition in hohen VOC-Konzentrationen auf. Unsicherheit besteht hingegen bei der Bewertung des Einflusses von VOCs auf organische Materialien wie Papier: dessen Abbau äußert sich zunächst in einer stark beschleunigten Spaltung der Cellulose bzw. einer oxidativen Veränderung der funktionellen Gruppen der Cellulose, die erst im weit fortgeschrittenen Stadium auch zu visuell und haptisch wahrnehmbaren Veränderungen führt. Sie zeigen sich in einer Zunahme der Papierbrüchigkeit und in der Vergilbung oder Verbräunung des Papiers durch Entstehung chromophorer Gruppen. Organische Materialien sind jedoch selbst bei idealen Lagerungsbedingungen einem kontinuierlichen, wenn auch sehr langsamen, natürlichen Abbau unterworfen, der unter Einwirkung schädigender Einflüsse erheblich beschleunigt wird. Dabei können neben Luftinhaltsstoffen auch andere Faktoren die natürliche Papieralterung beschleunigen, beispielsweise ungünstige Klima- und Lichtbedingungen oder endogene Faktoren, etwa der Ligningehalt des Papiers oder die Verwendung von Alaun bei der Papierherstellung bzw. -leimung. Eine Unterscheidung zwischen einer natürlichen Papieralterung und einem durch ungünstige Einflüsse, z.B. einer hohen relativen Feuchte und/ oder Temperatur, starken Klimaschwankungen, einer Lichtexposition oder eben durch VOCs beschleunigten Abbau ist daher oft schwierig.

¹ Zu den Außenluftschadstoffen zählen schwefelige Gase, Stickoxide, Ozon und Peroxyacetylnitrat (PAN) (Thickett et al. 2010) wobei die wichtigsten bzw. potentiell objektschädigendsten Außenluftschadstoffe Schwefeldioxid (SO₂), Stickoxide (NO_x) und Ozon (O₃) sind. Sie entstehen in anthropogen beeinflussten Gebieten mit Ausnahme von Ozon bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe (Havermans 1995: 25). Ozon wird hauptsächlich in der Atmosphäre als Reaktionsprodukt photochemischer Reaktionen aus verschiedenen Vorläufersubstanzen (Stickoxide, Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid) generiert (Rhyll-Svendsen 2011: 1, Schieweck und Salthammer 2006: 24). Es kann aber auch in Innenräumen, beispielsweise aus älteren Druckern oder Fotokopierern freigesetzt werden.

Im Gegensatz zur längst etablierten Kontrolle der Klima- und Lichtbedingungen in Museen ist die Überprüfung der Luftzusammensetzung in Ausstellungs- und Magazinräumen, Lagerungsschränken und Vitrinen noch immer eher unüblich und findet oft erst dann statt, wenn bereits eine Objektschädigung eingetreten ist oder eine deutlich erhöhte VOC-Konzentration anhand eines auffälligen Geruchs vermutet wird. Ein Grund mag sein, dass eine präzise, qualitative wie auch quantitative Erfassung flüchtiger Verbindungen bisher wesentlich schwieriger durchzuführen ist als die Messung von Klimawerten oder Lichtstärken. Sie bedarf oft eines aufwändigen analytischen Instrumentariums, und ist zudem mit einem erheblichen finanziellen und zeitlichen Aufwand verbunden. Ein Restaurator, der eine schnelle Einschätzung des Emissionsverhaltens von Lagerungs- oder Ausstellungsmaterialien oder der Immissionssituation in Aufbewahrungsschränken und Vitrinen benötigt, wird auf einfachere Methoden, wie Geruchsproben, Oddy-Tests oder Farbindikatoren, im besten Fall auf in externen Laboratorien analysierte Passivsammler zurückgreifen. Abgesehen von Passivsammlern sind diese Methoden jedoch relativ ungenau und unzureichend standardisiert. Das im 7. Rahmenprogramm der EU geförderte Memori-Projekt stellte jüngst ein einfach zu handhabendes, präzises und verhältnismäßig preiswertes Dosimeter vor, das eine Bewertung der Luftzusammensetzung in Verbindung mit Licht- und Klimabedingungen erlaubt². Es kombiniert das gegenüber organischen Säuren empfindliche Glasdosimeter des Fraunhofer Instituts für Silikatforschung mit dem am Norwegian Institute for Air Research entwickelten Early Warning Dosimeter (EWO), das auf Schwefeldioxid, Stickoxide, Ozon, Temperatur, relative Feuchte und UV-Strahlung reagiert (López-Aparicio et al. 2010).

Mit der Einführung solcher neuen, einfachen Messmethoden wird sich die Erfassung der Luftqualität in Museen, Archiven und Bibliotheken vermutlich in Zukunft zunehmend etablieren. Jedoch bietet, selbst wenn die Luftzusammensetzung in einer spezifischen Lagerungssituation bekannt ist, die Literatur erst seit jüngster Zeit einige Anhaltspunkte, die

- eine Einschätzung des von VOCs ausgehenden Risikos auf organische Materialien wie Papier
- eine Beurteilung der Notwendigkeit von – oft aufwändigen und kostspieligen – Maßnahmen zur Verminderung des VOC-Aufkommens,
- eine Bewertung des Erfolgs von Maßnahmen zur Reduzierung des VOC-Aufkommens bzw. der Notwendigkeit weiterer Maßnahmen

zuließen. Darüber hinaus existieren mittlerweile Standards und Richtwerte, in denen Höchstkonzentrationen für Schadstoffe und VOCs in Sammlungen mit Objekten auf Papier festgelegt sind, die, verglichen mit realen Innenraumluftzusammensetzungen in Museen, Archiven und Bibliotheken, extrem niedrig und kaum umsetzbar erscheinen: alle organischen Materialien, und damit eine Vielzahl von Materialien in der Objektumgebung wie auch die Sammlungsobjekte selbst, setzen im Verlauf ihrer natürlichen Alterung flüchtige Abbauprodukte frei, von denen möglicherweise eine schädigende Wirkung auf papierbasierte Materialien und Objekte ausgehen könnte (Shahani und Harrison 2002: 189-192; Strlič et al. 2011).

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit musealen Sammlungen von Objekten auf Papier, die aufgrund räumlicher Gegebenheiten (Gebäude- und Schrankmaterialien, Lüftungssituation etc.),

² <http://www.memori-project.eu>

bestehender Lagerungsbedingungen (Lagerungsmaterialien, Luftwechselraten von Aufbewahrungsschränken etc.) oder aber aufgrund der Materialzusammensetzung der Werke selbst hohen VOC-Konzentrationen ausgesetzt sind. Der Restaurator ist mit der Aufgabe betraut, die vorliegenden naturwissenschaftlichen Erkenntnisse zur Wirkung von VOCs auf Papier, die bei definierten, konstanten Bedingungen, manchmal auch unter Anwendung einer künstlich beschleunigten Alterung gewonnen wurden, auf eine reale, meist wesentlich komplexere Lagerungssituation mit mehreren Einflussparametern und unregelmäßigeren Bedingungen zu übertragen, um eine mögliche Objektgefährdung einschätzen und gegebenenfalls Maßnahmen treffen zu können. Solche Maßnahmen zur Verbesserung einer Lagerungssituation dienen aber meist nicht allein der Reduzierung der VOC-Konzentration, sondern sind mit einer Vielzahl weiterer Anforderungen verbunden, wie einer mechanisch gefähderungsfreien Lagerung sowie einer einfachen und schonenden Handhabung und Nutzung der Objekte. Zudem müssen häufig sammlungsspezifische Vorbedingungen wie Transportwege, zur Verfügung stehende räumliche, personelle und finanzielle Kapazitäten, bestehende Sammlungs- und Ordnungssysteme mit berücksichtigt werden. Die Arbeit hat das Ziel, naturwissenschaftliche Untersuchungen zum Einfluss von VOCs auf Papier enger mit der konservatorischen Betreuung graphischer Sammlungen zu verknüpfen, wobei die Sammlung der Zeichnungen und Druckgraphiken Karl Friedrich Schinkels am Kupferstichkabinett der Staatlichen Museen zu Berlin als exemplarisches Beispiel herangezogen wird. Die Sammlung war bis 2012 in Aufbewahrungsschränken aus Melamin-beschichteten Spanplatten auf Einlegeböden aus Buchenholz gelagert. Die Objekte selbst waren auf historischen Untersatzkartons kaschiert und stapelweise in Zeichnungsmappen aus Leder und Gewebe mit Pappe-Kern untergebracht, wobei die nähere Zusammensetzung dieser Materialien und damit auch ihr Emissionspotential unbekannt waren. Einen ersten Hinweis auf eine möglicherweise erhöhte VOC-Konzentration gab der deutliche, säuerliche Geruch, der beim Öffnen des Schrankes bzw. an den Objekten und Lagerungsmaterialien selbst wahrnehmbar war. Für die in der Arbeit vorgestellten Untersuchungen fungieren die Aufbewahrungsschränke als „Prüfkammer“, die eine typische Lagerungssituation für graphische Sammlungen bezüglich vorliegender Materialien, der Raumvolumina, der Luftwechselraten, bezüglich des Klimas etc. in idealer Weise abbildet und die Klärung folgender Fragen ermöglicht:

- Wie ist die Immissionssituation in Aufbewahrungsschränken aus Holzwerkstoffen?
- Inwiefern beeinflussen die vorliegenden Hüllmaterialien und die Objekte selbst die Luftzusammensetzung im Schrank bzw. in der unmittelbaren Objektumgebung?
- Lassen sich die identifizierten VOCs typischen Emissionsquellen zuordnen?
- Welches sind die kritischen Hauptemissionsquellen?
- Wie wird sich die Immissionssituation in Zukunft entwickeln?
- Wie wirken sich die aus den Schrank- und Hüllmaterialien emittierten VOCs auf Objekte auf Papier aus? Wie hoch ist ihr Schädigungspotential?
- Wie wirksam und nachhaltig sind die in der Literatur empfohlenen Maßnahmen zur Verringerung des VOC-Aufkommens?
- Welchen Einfluss hat der Einsatz alkalischer Hüllmaterialien auf die VOC-Konzentration in der unmittelbaren Objektumgebung?

Die Beantwortung dieser Fragen mündet in die Konzipierung und Umsetzung eines neuen Lagerungssystems für die Sammlung Schinkel, das die VOC-Konzentration – sofern sie sich als objekt-schädigend herausstellt – minimiert und der Entstehung und Akkumulation neuer VOCs vorbeugt.

Doch auch in diesem Fall ist die Verbesserung der Luftqualität nicht das einzige Ziel der Neulagerung der Sammlung: aufgrund der langjährigen, frequenten und oft unsachgemäßen Nutzung des prominenten Bestandes in Verbindung mit einer unzureichenden Unterbringung in Zeichnungsmappen ist es zu gravierenden mechanischen Schäden gekommen, die sogar zur Sperrung einzelner Teilbestände geführt haben. Die gesamte Sammlung soll daher in ein neues Hüllsystem überführt werden, das die Werke vor einer weiteren mechanischen Schädigung schützt, die Handhabung und Nutzung der Werke vereinfacht, möglichst platzsparend ist und zudem die Beibehaltung des bestehenden Ordnungssystems der Sammlung gewährleistet.

Die folgende Tab. 1 gibt einen Überblick über

- alle, im Rahmen der Arbeit durchgeführten Untersuchungen,
- deren Zielstellungen sowie
- die angewendeten Untersuchungsmethoden.

Sie soll die Orientierung innerhalb des Textes erleichtern.

Tab. 1: Übersicht über die im Rahmen der Arbeit durchgeführten Untersuchungen, deren Zielstellungen und die angewendeten Untersuchungsmethoden

Kapitel	Untersuchung	Ziel	Methodik	Untersuchte Materialien
5.1-5.2	Kunsttechnologische Untersuchung	<ul style="list-style-type: none"> • Identifizierung der künstlerischen Materialien Schinkels • Einschätzung ihrer Empfindlichkeit gegenüber VOCs 	<ul style="list-style-type: none"> • Visuell (Auflicht, Streiflicht, Durchlicht Stereomikroskop) • Literaturrecherche • Archivrecherche • RFA 	<ul style="list-style-type: none"> • Zeichenträger Schinkels • Zeichen- und Malmedien Schinkels
5.3	Mikrochemische Tests	<ul style="list-style-type: none"> • Untersuchung der Materialzusammensetzung der bisher verwendeten papierbasierten Lagerungsmaterialien 	<ul style="list-style-type: none"> • Phloroglucin Test • Iod-Kalium-Iodid Test • Biuret Test • Aluminiumtest • Laufrichtung • Bestimmung des Oberflächen-pH-Werts • Bestimmung des pH-Werts im Kaltextrakt 	<ul style="list-style-type: none"> • Untersatzkartons • Zeichnungsmappen (ca. 1845) • Zeichnungsmappen (1970er Jahre)
6.1-6.2	Oddy-Test	<ul style="list-style-type: none"> • Einschätzung des Emissionspotentials der Schrank- und Lagerungsmaterialien 	<ul style="list-style-type: none"> • Alterung der Testmaterialien zusammen mit unedlen Metallen unter verschärften Bedingungen; Auswertung des Korrosionsgrades der Metalle und der durch die Korrosion verursachte Gewichtszunahme der Metallproben • Identifizierung der Korrosionsprodukte durch XRD • Vergleich der Testergebnisse mit Testmaterialien definierter Zusammensetzung • Vergleich der Ergebnisse bei Kontaktkorrosion und bei Übertragung der freigesetzten Stoffe allein durch die Luft 	<ul style="list-style-type: none"> • Schrankaußenwände • Einlegeböden • Bezugsmaterial der Einlegeböden • Zeichnungsmappen (ca. 1845) • Leder der Zeichnungsmappen (1970er Jahre) • Pappe der Zeichnungsmappen (1970er Jahre) • Untersatzkarton • Polyesterfolie • Polyesterfolie silikonisiert • Archivkarton • Archiv-Wellkarton

6.3	Immissionssituation im Schrank I	<ul style="list-style-type: none"> • Qualitative und quantitative Untersuchung der Luftzusammensetzung im Schrank • Ermittlung der Hauptemissionsquellen • Vergleich der Ergebnisse mit der Luftzusammensetzung im Magazin 	<ul style="list-style-type: none"> • Aktive Probenahme mit Anreicherung aus der Schrankinnenluft, dabei stufenweise Befüllung des Schrankes • Nachfolgend TD-GC/MS bzw. HPLC 	<ul style="list-style-type: none"> • Magazinluft • Schrank, leer • Schrank mit Einlegeböden • Schrank mit Einlegeböden und Objekten
6.4	Emissionen aus den einzelnen Lagerungsmaterialien	<ul style="list-style-type: none"> • qualitative Identifizierung der aus den einzelnen Lagerungsmaterialien emittierenden VOCs • quantitative Untersuchung der Essig – und Ameisensäureemission 	<ul style="list-style-type: none"> • Passive Probenahme mit Anreicherung im Luftraum über den Testmaterialien (Gasraumanalyse S-HS) • Nachfolgend GC/MS 	<ul style="list-style-type: none"> • Schrankaußenwände • Einlegeböden • Bezugsmaterial der Einlegeböden • Pappe der Zeichnungsmappen (ca. 1845) • Gewebeeinschläge der Zeichnungsmappen (ca. 1845) • Leder der Zeichnungsmappen (ca. 1845) • Untersatzkartons • Historische Hadernpapiere • Archivkarton
6.4	Formaldehydemission aus den Schrankaußenwänden	<ul style="list-style-type: none"> • Überprüfung der Formaldehyd-Emissionsrate von aus den Schrankmaterialien/ Schrankaußenwänden 	<ul style="list-style-type: none"> • Bestimmung der Formaldehydabgabe durch Gasanalyse nach DIN 52368 	<ul style="list-style-type: none"> • Schrankaußenwände
6.5-6.7	Essigsäure- und Ameisensäuregehalt in den Lagerungsmaterialien	<ul style="list-style-type: none"> • Einschätzung des Emissionspotentials von Essigsäure und Ameisensäure aus den Lagerungsmaterialien • Ermittlung des Anteils der emittierenden organischen Säuren an der Gesamtheit aller Emissionen • Ableitung des Gehalts flüchtiger Ameisensäure in der Schrankinnenluft 	<ul style="list-style-type: none"> • Extraktion mit NaOH und HCl • Nachfolgende ¹H NMR-Spektroskopie • Literaturoswertung zum Verhältnis flüchtiger Essigsäure zu flüchtiger Ameisensäure in Umgebungen mit Holzwerkstoffen 	<ul style="list-style-type: none"> • Schrankaußenwände • Einlegeböden • Pappe der Zeichnungsmappen (ca. 1845) • Pappe der Zeichnungsmappen (1970er Jahre) • Untersatzkartons • Holzhaltiger Untersatzkarton (Vergleichsprobe)

6.8	Wechselwirkungen zwischen Papier und flüchtigen organischen Säuren	<ul style="list-style-type: none"> • Untersuchung des Aufnahmeverhaltens von unterschiedlichen Papieren gegenüber Essig- und Ameisensäure • Untersuchung des Einflusses der Papiereigenschaften auf das Aufnahmeverhalten • Einfluss der Aufnahme organischer Säuren auf den pH-Wert der Papiere 	<ul style="list-style-type: none"> • Exposition der Testpapiere in den Aufbewahrungsschränken der Sammlung Schinkel • Extraktion mit NaOH und HCl • Nachfolgend ¹H NMR-Spektroskopie • Messung der pH-Werte 	<ul style="list-style-type: none"> • Historisches Hadernpapier • Whatman-Nr. 1 Filterpapier • Archivkarton • Kopierpapier • Papier mit alkalischem Oberflächenstrich
6.9	Immissionssituation im Schrank II	<ul style="list-style-type: none"> • Verifizierung der Ergebnisse der Untersuchung der Immissionssituation I • Untersuchung der Wirksamkeit des Austauschs der hölzernen Einlegeböden gegen Metallböden zur Reduzierung der VOC-Konzentration im Schrank • Untersuchung der Wirksamkeit der Integration von Papieren mit alkalischen Oberflächenstrich zur Reduzierung der Konzentration organischer Säuren im Schrank 	<ul style="list-style-type: none"> • Aktive Probenahme mit Anreicherung aus der Schrankinnenluft, dabei stufenweise Befüllung des Schrankes • Nachfolgend TD-GC/MS bzw. HPLC 	<ul style="list-style-type: none"> • Schrank mit Einlegeböden aus Holz • Schrank mit Einlegeböden aus Metall • Schrank mit Einlegeböden aus Metall und Objekten • Schrank mit Einlegeböden aus Metall und alkalisch gestrichenen Papieren
6.10	Erweiterter Strlič-Test	<ul style="list-style-type: none"> • Untersuchung des Einflusses der Emissionen aus den bisherigen sowie den zukünftigen Lagerungsmaterialien auf das Alterungsverhalten von Papier • Überprüfung einer Korrelation der Ergebnisse des Strlič-Tests mit der Emission von Essig- bzw. Ameisensäure aus den Testmaterialien 	<ul style="list-style-type: none"> • Alterung der Testmaterialien zusammen mit Referenzpapieren (historisches Hadernpapier und Whatman-Nr. 1 Filterpapier) im Rahmen einer beschleunigten Alterung • Auswertung der Wirkung der Emissionen aus den Testmaterialien auf das Alterungsverhalten der Referenzpapiere durch Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung 	<ul style="list-style-type: none"> • Schrankaußenwände • Einlegeböden • Bezugsmaterial der Einlegeböden • Pappe der Zeichnungsmappen (ca. 1845) • Gewebeeinschläge der Zeichnungsmappen (ca. 1845) • Leder der Zeichnungsmappen (1845) • Leder der Zeichnungsmappen (1970er Jahre) • Pappe der Zeichnungsmappe (1970er Jahre) • Untersatzkartons • Historisches Hadernpapier

				<ul style="list-style-type: none"> • Archivkarton • Archiv-Wellkarton • Whatman-Nr. 1 Filterpapier
6.11	Eignung von Polyesterfolien zur langfristigen Lagerung von Objekten auf Papier	<ul style="list-style-type: none"> • Untersuchung der Alterung von Papieren in Umschlägen aus Polyesterfolie und Archivkarton • Untersuchung der Anreicherung flüchtiger Essigsäure in Umschlägen aus Archivkarton bzw. aus Polyesterfolie und Archivkarton • Untersuchung der Einflussfaktoren für einen Luftaustausch bei gestapelter Lagerung von Objekten auf Papier 	<ul style="list-style-type: none"> • Künstliche Alterung von in gestapelt in Umschlägen aufbewahrten Papieren, Bestimmung des Molekulargewichts • Auslegen von AD-Strips in den mit Objekten bestückten Umschlägen • Auswertung der Farbveränderung der AD-Strips anhand des CIE-L*a*b* Systems durch Ermittlung von ΔE • 	<ul style="list-style-type: none"> • Objektstapel bzw. mit Essigsäure angereicherte Papiere ohne Umschlagmaterial • Objektstapel mit Objekten bzw. mit Essigsäure angereicherten Papieren, eingelegt in Umschläge aus Archivkarton • Objektstapel mit Objekten bzw. mit Essigsäure angereicherten Papieren, eingelegt in Umschläge aus Polyesterfolie und Archivkarton
7-8	Kriterien zur Neulagerung der Sammlung	<ul style="list-style-type: none"> • Entwicklung und Umsetzung eines neuen Lagerungs- und Hüllsystems • Senkung der VOC-Konzentration • Verbesserung des Schutzes gegenüber mechanischen Schäden • Verbesserung und Vereinfachung der schonenden Handhabung und Nutzung der Sammlung unter Berücksichtigung lagerungs- und nutzungstechnischer Vorbedingungen am Kupferstichkabinett 	<ul style="list-style-type: none"> • Auswertung der naturwissenschaftlichen Untersuchungen • Auswertung der vorliegenden Schadensbilder an der Sammlung Schinkel • Auswertung der bisherigen Lagerungs-, Handhabungs- und Nutzungsbedingungen am Kupferstichkabinett • Tests zur Handhabung von Behältnissen • Befragung von Mitarbeitern, Nutzern und Fachleuten aus der Archivverpackungsindustrie 	<ul style="list-style-type: none"> • Objekte der Sammlung • Unterschiedliche Umschlagformen und -materialien • Unterschiedliche Lagerungsbehältnisse

2 Der Abbau von Papier

Um die von VOCs ausgehende Gefährdung auf Papierobjekte abschätzen zu können, müssen zunächst die Reaktionsmechanismen, denen Papier während der Alterung unterliegt, wie auch die Faktoren, die den Alterungsverlauf beschleunigen, geklärt sein. In diesem Kapitel sollen daher die wichtigsten Abbaureaktionen von Cellulose beschrieben werden, um in Kapitel 3 den Stand der Forschung zum Einfluss von VOCs und von Außenluftschadstoffen auf die Papieralterung vorzustellen.

Cellulose ist als Polysaccharid aus einzelnen Grundeinheiten der auf Glucopyranose (Abb. 1) abbildungsierenden Anhydroglucose aufgebaut.

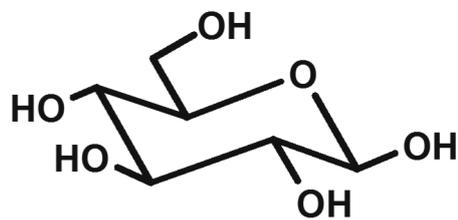


Abb. 1 Strukturformel der Glucose in der Ringform

Die Glucoseringe werden in der Cellulosebiosynthese in einem enzymatischen Prozess über β -1,4 glycosidische Bindungen unter Abspaltung von Wasser miteinander verbunden (Abb. 2). „1 und 4“ beschreibt die Position der C-Atome, zwischen denen diese Polykondensation stattfindet. Beta (β) beschreibt die räumliche Lage der OH-Gruppe am C1-Atom, welches in diesem Fall äquatorial ausgerichtet ist. Aus dieser Lage der Hydroxylgruppen bzw. der gebildeten glycosidischen Bindung ergibt sich die gestreckte, lineare Form des Polymers.

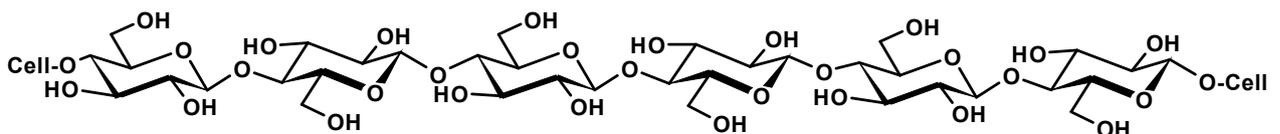


Abb. 2: Cellulose

Die Länge des Cellulosemoleküls, i.e. der Polymerisationsgrad (degree of polymerization = DP) wird durch die Anzahl der Anhydroglucoseeinheiten bestimmt. Der Polymerisationsgrad ist eine wichtige Größe zur Charakterisierung von Cellulose und auch zur Bestimmung des Celluloseabbaus. Je höher der Polymerisationsgrad einer Cellulose ist, desto höher ist der Anteil der langkettigen Polymere. Abhängig vom Papierherstellungsverfahren, -rohstoffen und -alterung variiert der DP von über 10.000 bis unter 1000 (Klemm 1998: 12).

Für die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Cellulose sind neben dem Polymerisationsgrad und der Verteilung der unterschiedlich langen Ketten hauptsächlich die polaren Hydroxylgruppen am C2-, C3- und C6-Atom, die Sauerstoffbrücken an der β -1,4 glycosidischen Bindung

und die reduzierenden Gruppen an einem Ende eines Cellulosestranges verantwortlich. Diese Gruppen bestimmen die Eigenschaften der Cellulose wie z.B. deren Hygroskopizität und ihre Fähigkeit zum Aufbau physikalischer Wechselwirkungen mit anderen Materialien. Gleichzeitig sind diese Bereiche aber auch Angriffspunkte an der Cellulose, die für eine chemische Reaktion mit anderen Materialien zur Verfügung stehen und an denen Abbaumechanismen beginnen können. Die Endgruppen am C1-Atom sind „versteckte“ Aldehydgruppen (in Form von Halbacetalen), deren Ringstruktur sich infolge einer Gleichgewichtsreaktion öffnen und schließen kann. In geöffneter Form verhält sich diese Gruppe wie ein Aldehyd und hat reduzierenden Charakter.

Abbau von Cellulose

Der Abbau der Cellulose beruht hauptsächlich auf zwei Reaktionsmechanismen, der hydrolytischen Spaltung der β -1,4 glycosidischen Bindung in saurem oder basischem Milieu in Anwesenheit von Wasser und der Oxidation der Hydroxylgruppen durch unterschiedliche Oxidationsmittel. Die Abbaureaktionen beeinflussen sich gegenseitig und können einander beschleunigen.

Hydrolytischer Abbau im sauren Milieu

Cellulose unterliegt bei gleichzeitiger Einwirkung von Säure und Wasser einem säurehydrolytischen Abbau. Er äußert sich in der Spaltung der glycosidischen Bindung unter Aufnahme von Wasser, ein Vorgang, der als Hydrolyse bezeichnet wird und die Umkehrreaktion der zuvor beschriebenen Kondensationsreaktion darstellt (BeMiller 1967; Abb. 3).

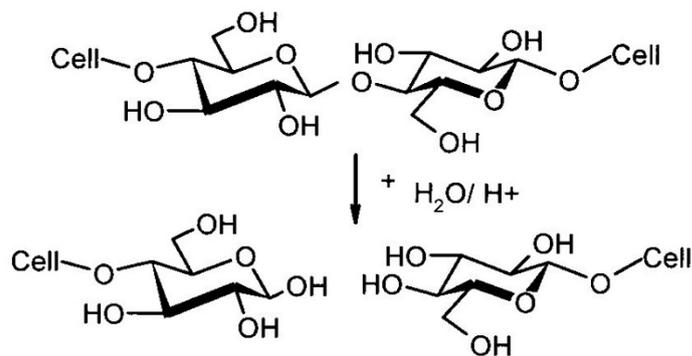


Abb. 3: Spaltung des Cellulosepolymers an der β -1,4 glycosidischen Bindung bei gleichzeitiger Einwirkung von Säure (H^+) und Wasser (H_2O) durch die saure Hydrolyse

Die Folge der sauren Hydrolyse ist die Spaltung der Celluloseketten in kürzere Fragmente, das heißt, das Sinken des Polymerisationsgrades, was im weit fortgeschrittenen Stadium zum Nachlassen der mechanischen Stabilität der Cellulosefasern und damit auch zum Nachlassen der mechanischen Stabilität des gesamten Papiers führt. Mit der Anzahl einzelner Cellulosefragmente steigt die Zahl der zur Verfügung stehenden, reduzierenden Endgruppen. Dies erhöht wiederum deren Anfälligkeit der Cellulose gegenüber Reaktionen, die vom reduzierenden Ende ausgehen.

Oxidativer Abbau

Neben der sauren Hydrolyse können auch oxidative Veränderungen zum Abbau von Papier beitragen. Die Oxidation reiner, ungealterter Cellulose verläuft sehr langsam, kann aber durch bestimmte Faktoren, wie eine intensive bzw. lange Lichtexposition (besonders unter Einwirkung von

UV-Strahlung), durch metallische Komponenten im Papier wie Eisen- oder Kupfereinschlüsse, Eisengallustinte oder kupferhaltige Pigmente, oder aber durch Luftinhaltsstoffe, die als Oxidationsmittel fungieren, deutlich beschleunigt werden. Zur Oxidation stehen an der nativen Cellulose drei Hydroxylgruppen pro Anhydroglucoseeinheit und eine Aldehydgruppe am reduzierenden Ende eines Cellulosepolymers zur Verfügung. Sie werden zu Carbonylgruppen (Aldehyd- oder Ketogruppen) umgewandelt, die als Vorstufen für die Bildung von Chromophoren für die Verbräunung oder Vergilbung des Papiers verantwortlich sind und eine geringere Polarität aufweisen als Hydroxylgruppen. Die Abnahme der Polarität bewirkt eine Verringerung des Wasseraufnahme- (i.e. des Quellvermögens der Cellulose, und möglicherweise auch des Aufnahmevermögens gegenüber polaren Luftinhaltsstoffen). Die Oxidation der Hydroxylgruppen zu Ketogruppen erhöht zudem die Empfindlichkeit der Cellulose gegenüber einem alkalischen Abbau (s.u.). Während der Oxidation der Cellulose können Radikale entstehen, die in Anwesenheit von Luftsauerstoff Peroxide bzw. Hydroperoxide bilden und eine Kettenreaktion auslösen, in deren Folge die Cellulose weiteren oxidativen Veränderungen unterliegt (Kelly et al. 1979). Das reduzierende Ende wie auch bereits zum Aldehyd oxidierte C6-Atome können in weiterer Folge zur entsprechenden Glucuronsäure reagieren. Beide Säuren können zum säurehydrolytischen Abbauprozess beitragen oder die Bildung von Chromophoren beschleunigen.

Abbau im alkalischen Milieu

Native, ungealterte Cellulose unterliegt nur in stark alkalischen Lösungen bzw. bei hohen Temperaturen in mild alkalischem Milieu einem beschleunigten Abbau. Hingegen ist eine bereits oxidativ veränderte Cellulose wesentlich empfindlicher gegenüber Alkalien (Kolar 1997). Verantwortlich hierfür sind die während der Oxidation gebildeten Ketogruppen an der Cellulose, die bewirken, dass die Bindungen, die sich in β -Position zur oxidierten Gruppe, also zwei C-Atome entfernt liegen, gespalten werden. Diese Spaltung äußert sich, in Abhängigkeit von der Position der oxidierten Gruppe, im Bruch des Polymers oder im Bruch der Ringstruktur einer Glucoseeinheit. Der alkalische Abbau nach einer Entsäuerungsbehandlung wurde nur bei Papieren, die infolge industrieller Herstellungsprozesse künstlich voroxidiert worden war, festgestellt. Bei Papieren, die durch natürliche Alterung oxidativen Veränderungen unterlegen waren, hat der Eintrag von Alkalien während einer Entsäuerung keinen signifikanten negativen Effekt auf den Papierabbau (Ahn et al. 2012).

Einfluss von Hemicellulosen und Lignin

Neben Cellulose enthält Papier, abhängig von den verwendeten Rohstoffen und dem Faseraufbereitungsverfahren, auch einen mehr oder minder großen Anteil an Hemicellulosen und Lignin (Abb. 4) (Klemm et al. 2002). Beide haben erheblichen Einfluss auf sein Alterungs- wie auch Emissionsverhalten.

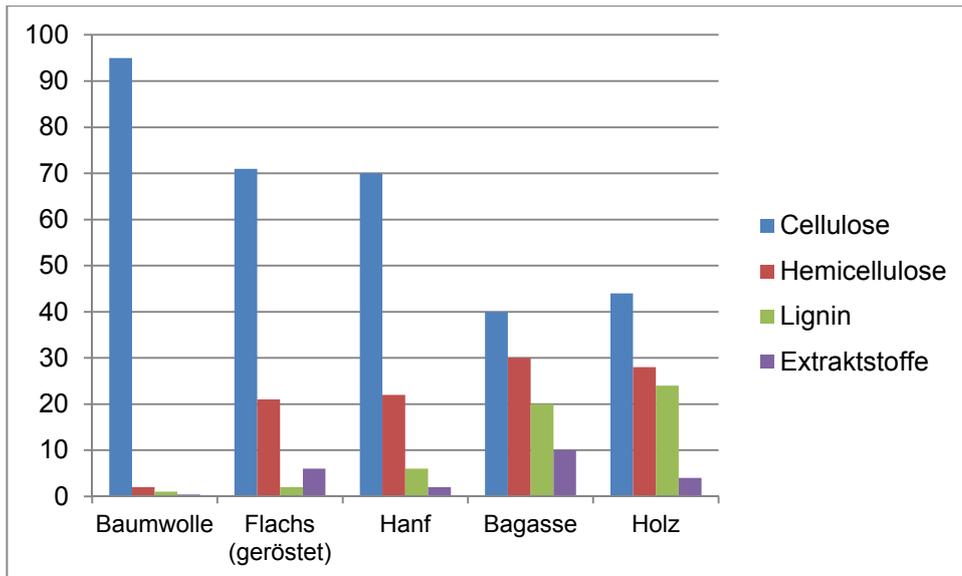


Abb. 4: Zusammensetzung unverarbeiteter Papierfasern, prozentualer Anteil von Cellulose, Hemicellulosen und Lignin (nach Klemm et al. 2002)

Hemicellulosen sind eine Gruppe von Polysacchariden, die, wie Cellulose, durch glycosidische Bindungen verknüpft sind. Die Polymere besitzen jedoch im Gegensatz zu Cellulose kurze Seitenketten, ihr Polymerisationsgrad ist mit 50–250 wesentlich niedriger als der von Cellulose. Als Monomere liegen neben Glucose auch andere Hexosen (Galaktose, Mannose) und Pentosen (Xylose, Arabinose) vor. Die Seitenketten enthalten Carboxylgruppen und Methoxygruppen, OH-Gruppen der Hauptkette sind teilweise acetyliert (Ebringerová 2006). Dupont et al. (2007) wiesen nach, dass Hemicellulosen schneller degradieren als Cellulose. Eine höhere Reaktivität bedeutet einen schnelleren Abbau, der wiederum zur vermehrten Freisetzung flüchtiger Abbauprodukte, also einer höheren Emissionsrate führen könnte. Darüber hinaus sind Hemicellulosen vorwiegend in amorphen Strukturen angeordnet und gegenüber Wasser, und möglicherweise auch gegenüber VOCs, aufnahmefähiger als die amorphen Bereiche der Cellulose (Brückle 2011: 124).

Lignin ist ein komplexes amorphes Polymer mit einer unregelmäßigen, vernetzten Struktur, das als Gerüstsubstanz in holzhaltigen Fasern enthalten ist. Es enthält eine Vielzahl funktioneller Gruppen und Bindungstypen (Phenolgruppen, aliphatische Hydroxylgruppen, Carbonyl- und Carboxylgruppen, Etherbindungen, C-C-Bindungen oder Esterbindungen). Bei der Oxidation von Lignin kann eine Vielzahl von Abbauprodukten entstehen, die auch den säurehydrolytischen Abbau der Cellulose beschleunigen können (Priest und Stanley 1984). Lignin ist eher hydrophob, ob es auch die Aufnahme von VOCs im Papier behindert, ist nicht bekannt. Bekannt ist aber, dass Lignin das Emissionsverhalten von Papieren signifikant beeinflusst (siehe Kap. 3.6).

3 Einfluss potentiell schädigender Luftinhaltsstoffe auf die Papieralterung

Bisher ist erst im Ansatz geklärt, welchen Einfluss die Anwesenheit flüchtiger bzw. gasförmiger Verbindungen auf den Abbau von Papier hat. Nach den oben beschriebenen Degradationsmechanismen wäre zu vermuten, dass von sauren sowie von oxidativ wirkenden Luftinhaltsstoffen das größte Gefährdungspotential auf papierbasierte Materialien ausgeht, wobei die Anwesenheit und der Anteil von Hemicellulosen und von Lignin das Alterungs- wie auch Emissionsverhalten vermutlich mit beeinflussen.

3.1 Wechselwirkungen zwischen flüchtigen Verbindungen und Papier

Voraussetzung für eine mögliche chemische Reaktion ist die Anlagerung von VOCs am bzw. im Papier infolge physikalischer und chemischer Wechselwirkungen, die zwischen dem Papier und der Umgebungsluft bestehen. Papier enthält zahlreiche Poren und Hohlräume, die mit Luft gefüllt sind und auch flüchtige organische Verbindungen aufnehmen bzw. bei sinkender Außenkonzentration wieder an die Umgebung abgeben können (Pedersoli et al. 2011; Kosek 2005). Die Aufnahme (Adsorption³) bzw. Abgabe (Desorption⁴) verläuft nach folgendem Prinzip: Jede flüchtige Verbindung hat ihren spezifischen Partialdruck, den sie bei einer bestimmten Temperatur in einem Luftraum mit definiertem Volumen ausübt (Mortimer 2001: 153). In Gemischen setzt sich der Gesamtdruck aus dem Partialdruck der einzelnen Verbindungen zusammen. Herrschen in zwei aneinander grenzenden Lufträumen unterschiedliche VOC-Konzentrationen, das heißt, differiert der Partialdruck, so diffundieren VOCs aus dem Luftraum mit der höheren Konzentration zum Luftraum mit der niedrigen Konzentration (Kosek 2005: 33–34), es stellt sich also ein Konzentrationsgleichgewicht ein. Verändert sich die VOC-Konzentration in der Umgebung, so nimmt die Luft in den Papierzwischenräumen zur erneuten Einstellung eines Konzentrationsgleichgewichts VOCs auf bzw. gibt sie ab. Nach einer Adsorption von VOCs an den Fasern nahe der Papieroberfläche besteht wiederum ein Konzentrationsungleichgewicht zum Papierkern, in dessen Folge sich eine (wesentlich langsamere) Diffusion der Adsorbate in das Papierinnere vollzieht (Tétreault et al. 2013: 24). Nach Pedersoli et al. (2011) kann die Aufnahme von VOCs durch Papier durch den Verteilungskoeffizienten $K_{p/a}$, beschrieben werden. Der Verteilungskoeffizient $K_{p/a}$ beschreibt das Verhältnis der Masse der flüchtigen Verbindung in der Luft bzw. im Papier, bei dem sich ein Konzentrationsgleichgewicht zwischen der Umgebung mit einer bestimmten VOC-Konzentration und dem Papier einstellt, und – bei gleich bleibender Konzentration in der Umgebung – keine Ad- oder Desorption mehr stattfindet. Er wird beschrieben durch die Gleichung (Pedersoli et al. 2011):

³ Als *Adsorption* bezeichnet man die Anreicherung von Gasen oder Flüssigkeiten an der Oberfläche eines Festkörpers, wobei mit „Oberfläche“ auch die „innere Oberfläche“ eines porösen Feststoffs gemeint sein kann. *Absorption* bezeichnet hingegen die Lösung eines Gases in einer Flüssigkeit bzw. in einem Feststoff (Grimsehl 1957: 244f.).

⁴ Als *Desorption* bezeichnet den Vorgang, bei dem Gase oder Flüssigkeiten die Oberfläche eines Festkörpers wieder verlassen und an die Umgebung abgegeben werden.

$$K_{p/a} = \frac{m_{\infty \text{Papier}} \times V_{\text{Luft}}}{m_{\infty \text{Luft}} \times V_{\text{Papier}}} \quad [1]$$

$K_{p/a}$ = Verteilungskoeffizient

m_{Papier} = Masse der flüchtigen Verbindung im Papier

m_{Luft} = Masse der flüchtigen Verbindung in der Luft

V_{Luft} = Volumen der Luft

V_{Papier} = Volumen der Papierprobe

Die Prozesse, die bei der Aufnahme von Wasserdampf durch Papier ablaufen, sind – im Gegensatz zur Aufnahme von VOCs durch Papier – weitgehend geklärt: hierbei kommt es neben einer Erhöhung der relativen Feuchte innerhalb der Papierporen auch zum Aufbau stärkerer chemischer Wechselwirkungen (Wasserstoffbrückenbindungen) zwischen den Wassermolekülen und den OH-Gruppen der Oberfläche der Cellulosemoleküle. In der Folge lagert sich das Wasser in mehreren, zunächst noch stark an die Cellulose gebundenen und streng geordneten, dann in immer schwächer gebundenen und damit weniger geordneten Schichten an (Brückle 2011: 87f.; vgl. auch Kap. 3.73.1). Die starke Bindung des Wassers an die Cellulose bewirkt unter Anderem, dass die Wassermoleküle bei sinkender relativer Feuchte in der Umgebung nicht in dem gleichen Maße wieder desorbiert werden wie sie aufgenommen wurden, was unter isothermen Bedingungen die für die Cellulose charakteristische Hystereseschleife erzeugt. Es wird vermutet, dass VOCs in ähnlicher Weise mehr oder weniger starke Wechselwirkungen mit den funktionellen Gruppen der Cellulose, der Hemicellulosen oder des Lignins eingehen. Die Desorption der VOCs aus dem Papier wird durch eine sinkende VOC-Konzentration in der Umgebung oder eine Temperaturerhöhung verursacht. Die Retention wie auch die Diffusion der VOCs im Papier hängt von den Eigenschaften der VOCs (Affinität zum Papier, Molekülgröße), wie auch des Papiers (Größe der Poren, pH-Wert) ab (Tétreault et al. 2013: 24; Kosek 2005: 34). Ob und unter welchen Bedingungen auch chemische Reaktionen mit adsorbierten VOCs stattfinden, ist bislang nicht geklärt.

3.2 Anorganische Luftinhaltsstoffe

Die Untersuchungen zur Wirkung von Luftinhaltsstoffen auf Papier beschränkten sich lange Zeit hauptsächlich auf Außenluftschadstoffe. So wurde bereits früh festgestellt, dass Schwefeldioxid durch Papier aufgenommen, in Verbindung mit Wasser bzw. Feuchtigkeit zu schwefeliger Säure umgewandelt wird, und damit den säurehydrolytischen Abbau des Materials verursacht (Richter 1931: 379f., Kimberly 1932: 159). Kimberley und Emley (1933) beobachteten, dass Papiere, die in ländlichen Gegenden gelagert worden waren, in einem wesentlich besseren Erhaltungszustand waren als Papiere des gleichen Typs, die in städtischer Umgebung mit hoher SO_2 -Belastung aufbewahrt worden waren. Jarell (1936) stellte anhand mechanischer und chemischer Tests fest, dass das Papier von Büchern in den Randbereichen stärker abgebaut war als im Kern, was er auf eine Schädigung der äußeren Partien durch aus der Umgebung aufgenommenes SO_2 zurückführte. Dementsprechend wurde bereits in den 1930er Jahren empfohlen, durch den Umbau von Belüftungssystemen den Eintrag von Außenluftschadstoffen in Bibliotheksräume zu vermindern (Kimberly 1933: 6). Havermans (1995) zeigte, dass neben Schwefeldioxid auch Stickoxide, die nach einer Einlagerung im Papier in Anwesenheit von Wasser zu Salpetersäure reagieren, den säurehydrolytischen Abbau von Papier beschleunigen. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von NO_2 und SO_2 ist mit Synergieeffekten zu rechnen. Richter wies nach, dass auch die Konzentration des Luftsauerstoffs Einfluss auf die Papierdegradation hat (Richter 1931: 375). Weiterhin gilt Ozon als

starkes Oxidationsmittel, das allerdings mit reiner, ungeschädigter Cellulose nicht reagiert. Eine bereits oxidativ geschädigte Cellulose und Lignin bieten jedoch zahlreiche, reaktionsfreudige Positionen, die zum oxidativen Abbau in Anwesenheit von Ozon zur Verfügung stehen (Wilson 1995: 13; Ryhl Svendsen 2011: 1).

Heute wird dem Einfluss von Außenluftschadstoffen auf die Schädigung von in Museen aufbewahrten Kulturgütern eine geringere Bedeutung beigemessen (Schieweck et al. 2007: 67). Zum einen ist die durch Verbrennung fossiler Brennstoffe verursachte Außenluftverschmutzung zumindest in westlichen Industrieländern zurückgegangen (Fenech et al. 2010, Statistisches Bundesamt 2012, Abb. 5).

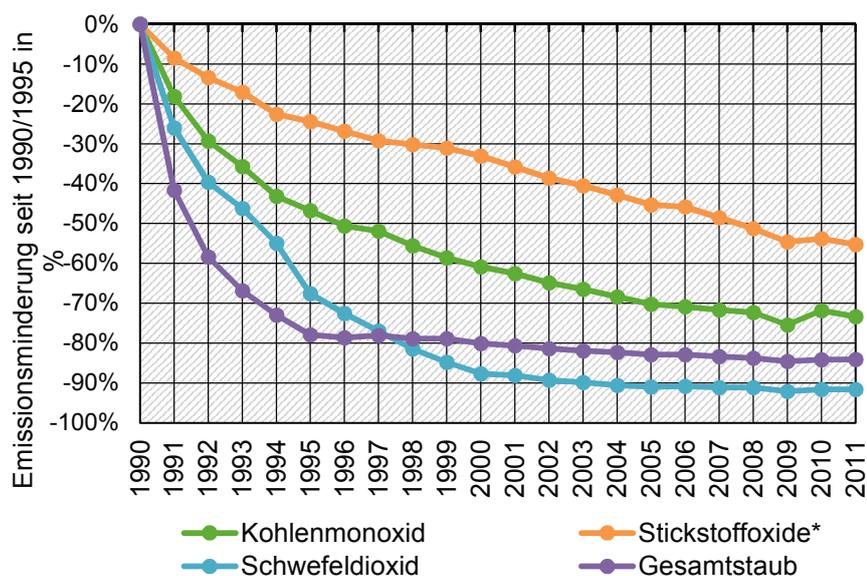


Abb. 5: Entwicklung der Außenluftschadstoff-Emissionen in Deutschland; Veränderungen in Prozent von 1990 bis 2011 (Quelle: Umweltbundesamt⁵)

Darüber hinaus sind viele Museumsgebäude jüngerer Datums mit einer Klimaanlage mit Luftfilterung ausgestattet, die den Eintrag von Außenluftschadstoffen in Innenräume erheblich vermindert⁶. Die meisten Außenluftschadstoffe sind zudem stark reaktiv und bauen sich an Oberflächen wie Gebäudemauern, Schrank- oder Verpackungsmaterialien ab, sodass ein nur geringer Anteil zu den in Schränken, Vitrinen und Hüllmaterialien untergebrachten Objekten vordringt (Blades 2007, Fenech et al. 2010: 2070). Im Rahmen des IMPACT Projekts wurde eine frei zugängliche Software entwickelt (Blades 2007, Thickett et al. 2010), die auf Grundlage der von Weschler

⁵ <http://www.umweltbundesamt.de/themen/luft/emissionen-von-luftschadstoffen/trend-der-luftschadstoff-emissionen>

⁶ Dagegen ist in Museen in historischen Gebäuden, sofern nicht nachträglich eine Luftfilterung eingebaut wurde, noch mit höheren, aus dem Außenraum eingetragenen Schadstoffkonzentrationen zu rechnen (Ryhl-Svendsen 2011, Lopez-Aparicio et al. 2010)

(1989) aufgestellten Massenbilanzgleichung [2] eine Ermittlung des Eintrags gasförmiger Schadstoffe aus der Außenluft in Innenräume unter Berücksichtigung der jeweiligen räumlichen Gegebenheiten erlaubt⁷:

$$I/O = n/v_{\text{dep}} (S/V) + n \quad [2]$$

- I: Konzentration im Innenraum (ppb oder $\mu\text{g}/\text{m}^3$)
- O: Konzentration im Außenraum
- n: Luftwechselrate/ Tag
- v_{dep} : Depositionsgeschwindigkeit (quantitative Beschreibung des Einwirkungs- und Ablagerungsverhaltens auf der Materialoberfläche)
- S: Oberfläche des Materials
- V: Volumen des Innenraums

Zur einer ersten, groben Einschätzung des Einflusses von Außenluftschadstoffen in musealen, mit einer Klimaanlage mit Luftfilterung ausgestatteten Innenräumen lässt sich die Faustregel anwenden, nach der sich ihre Konzentration bei einem Übergang in den nächstkleineren Raum jeweils um den Faktor 10 verringert (Tétreault 2003: 35). Demnach würden nur 10% der Außenluftschadstoffe in den Museumsinnenraum vordringen, davon nur 1% in Lagerungsschränke und Vitrinen, mit jeder weiteren Barriere (Hüllmaterialien, Rahmen etc.) verringert sich die Menge entsprechend weiter.

3.3 Flüchtige organische Verbindungen (VOCs)

Die Raumluftqualität in Museen wird heute, zumindest in jüngeren Museumsgebäuden meist nicht durch Außenluftschadstoffe, sondern durch VOCs bestimmt, die in Innenräumen aus den Materialien der Raumausstattung, den Bau-, Präsentations- oder Hüllmaterialien oder aus den Objekten selbst freigesetzt werden. Bestrebungen, möglichst dichte, energieeffiziente Gebäudehüllen zu konstruieren und möglichst dichte Vitrinen, Lagerungsschränke und Rahmen zum Schutz der Objekte vor Klimaschwankungen und eindringenden Luftverunreinigungen zu bauen, können – sofern sich die Emissionsquellen innerhalb dieser Räume bzw. Mikroumgebungen befinden – zur Akkumulation von VOCs zu erheblichen Konzentrationen führen (Nguyen et al. 2011: 1; Schieweck und Salthammer 2009: 218; Schieweck et al. 2007: 67; Padfield 1982: 1). Sogenannte „key pollutants“, das heißt, häufig und in hohen Konzentrationen auftretende Verbindungen sind flüchtige organische Säuren wie Essigsäure und Ameisensäure sowie kurzkettige Aldehyde wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Furfural oder Benzaldehyd (Nguyen et al. 2011: 1, Strlič et al. 2011; Fenech et al. 2010: 2070)⁸.

⁷ <http://www.ucl.ac.uk/sustainableheritage-save/impact/intro.htm>

⁸ Auch einige, als typische Außenluftschadstoffe bekannte Verbindungen können in Innenräumen generiert werden: Nguyen et al. (2011: 5-6) stellten fest, dass verschiedene, zur Archivierung verwendete Kartons Schwefelverbindungen unbekannter Zusammensetzung freisetzen. Durch künstliche Alterungsversuche (nach Strlič et al. 2010) wiesen sie nach, dass diese Papiere den Abbau von Testpapieren beschleunigten, wobei ihr Schwefelgehalt mit dem Schädigungsgrad der Testpapiere korrelierte.

Essigsäure

Essigsäure ist eine typische, in Innenräumen auftretende flüchtige Verbindung. Eine wichtige Emissionsquelle sind Hölzer und Holzwerkstoffe. Ohlmeyer et al. (2008) untersuchten die Emissionen aus unterschiedlichen Laub- und Nadelhölzern. Sie beobachteten, dass Nadelhölzer zwar anfänglich einen höheren TVOC⁹-Anteil freisetzen als Laubhölzer (Abb. 6), es sich jedoch hauptsächlich um Terpene handelt, deren Emissionsrate schnell nachlässt und sich schließlich erschöpft (Abb. 9). Laubhölzer zeigen hingegen im ungealterten Zustand geringere TVOC-Emissionsraten als Nadelhölzer, wobei hauptsächlich Aldehyde freigesetzt werden (Abb. 7). Bei Erhitzung auf 60°C, was nach Ohlmeyer et al. einer beschleunigten Alterung entspricht, steigt die Emissionsrate aus Laubhölzern jedoch wesentlich stärker an als die aus Nadelhölzern, wobei flüchtige Essigsäure nun den Hauptanteil bildet (Abb. 8). Verantwortlich für die hohe Emission von Essigsäure aus Laubholz ist nach Gibson und Watt (2010: 172) und Fengel und Wengener (1989) dessen, im Vergleich zu Nadelholz hoher Anteil an acetylierten Hemicellulosen. Die Acetylgruppen (Ester der Essigsäure mit Hydroxygruppen der Hemicellulosen) werden infolge einer Alterung gespalten und es entsteht Essigsäure, die auch an die Umgebung abgegeben wird. Laut Gibson und Watt (2010: 174) setzt neben Eichenholz auch Buchenholz besonders viel Essigsäure frei.¹⁰

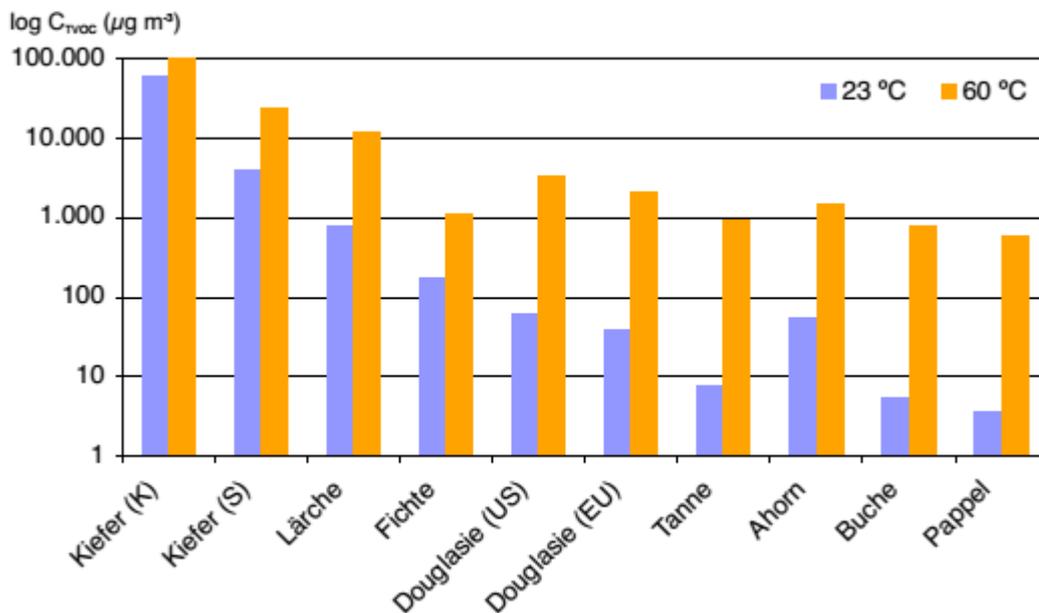


Abb. 6: TVOC-Konzentrationen unterschiedlicher Holzarten nach 20 Minuten und bei 23 °C bzw. 60°C im Thermoextraktor (logarithmierte Darstellung) (Quelle: Ohlmeyer et al. 2008: 22)

⁹ TVOC = total volatile organic compounds = Gesamtheit aller erfassbaren, flüchtigen organischen Verbindungen

¹⁰ Emissionsraten bei 20°C und 54% rF: Eiche: 1740 µg/m³, Buche 1500 µg/m³ (Gibson und Watt 2010: 172) Bei einer Temperatur von 48°C setzt Buchenholz innerhalb von 2 Jahren bis zu 7% des Eigengewichts an Essigsäure frei (Budd 1965).

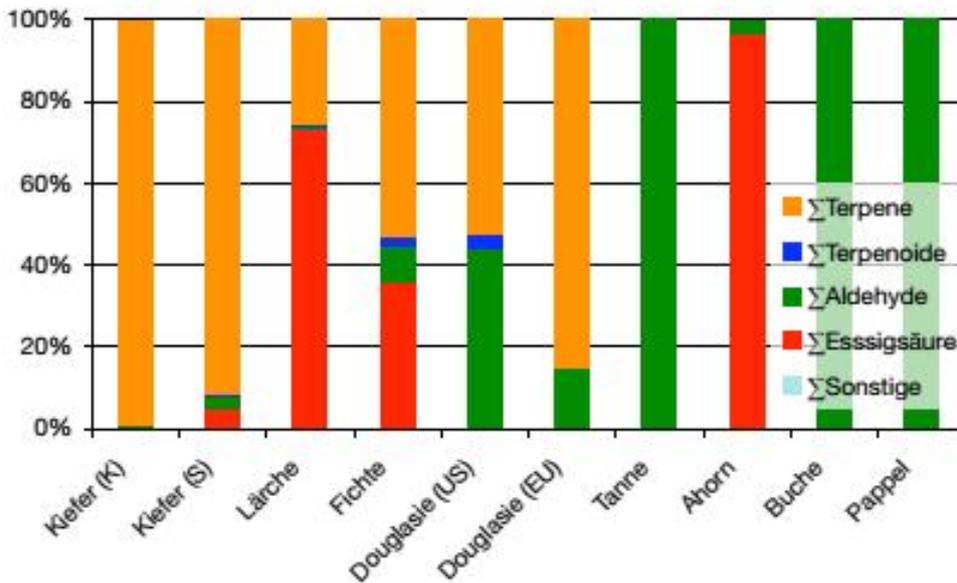


Abb. 7: Zusammensetzung der VOC-Emissionen unterschiedlicher Holzarten nach 20 Minuten bei 23°C im Thermoextraktor (Quelle: Ohlmeyer et al. 2008: 23)

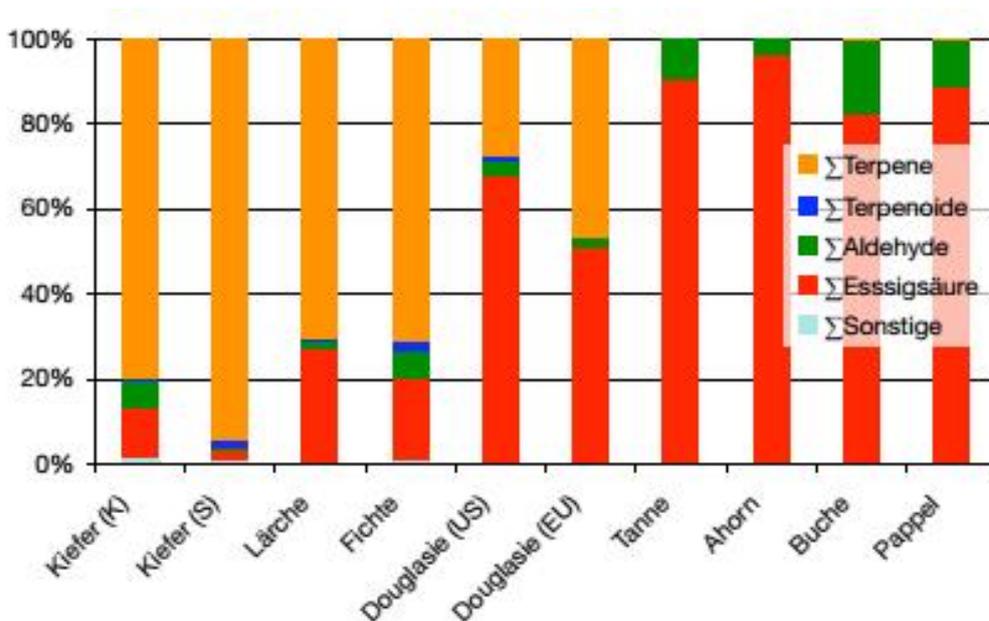


Abb. 8: Zusammensetzung der VOC-Emissionen verschiedener Holzarten nach 20 Minuten bei 60°C im Thermoextraktor (Quelle: Ohlmeyer et al. 2008: 23)

Auch Papier selbst gibt während seiner Alterung flüchtige Essigsäure ab, wobei die Emissionsraten aus holzhaltigem Papier höher sind als bei gebleichten Papieren (Ramalho et al. 2009, Shahani und Harrison 2002; Lattuati-Derieux et al. 2004; Doering 2007) (mehr zum Emissionsverhalten von Papier in Kap. 3.6). Weitere mögliche Emissionsquellen für Essigsäure sind polyvinylacetatbasierte Klebstoffe, die zur Verklebung von Holzwerkstoffen sowie zur Verarbeitung von Papier- und Kartonprodukten eingesetzt werden. Auch wasserverdünnbare Emulsionsfarben auf Polyvinylacetatbasis, vernetzende Silikone, ölbasierte Farben und essighaltige Reinigungsprodukte können Emissionsquellen für flüchtige Essigsäure sein (Schieweck und Salthammer 2006: 36, Tétrault 2003: 8ff.).

Ameisensäure

Typische Emissionsquellen für flüchtige Ameisensäure sind Holzwerkstoffe (Gibson und Watt 2010; Chiavari et al. 2008; Dremetsika et al. 2005; Niklasson et al. 2008, Jung und Roffael 2001), wobei die hierbei ablaufenden Reaktionsmechanismen bislang nicht geklärt sind. Möglich wäre eine Abspaltung von Acetylameisensäure infolge metabolischer Prozesse im Holz (Römpp Lexikon Umwelt 1993: 57; Scarisbrick 1955: 447). Darüber hinaus wird Ameisensäure auch aus papierbasierten Materialien freigesetzt (Strlič et al. 2011; Ramalho et al. 2009; Shahani und Harrison 2002) (siehe Kap. 3.6). Auch ölbasierte Farben könnten Ameisensäure emittieren (Tétreault 2003: 8). Ameisensäure kann darüber hinaus als Sekundäremission (siehe Kap. 3.4) aus Formaldehyd bei gleichzeitiger Anwesenheit von Oxidationsmitteln entstehen.

Formaldehyd

Emissionsquellen für Formaldehyd sind üblicherweise Holzwerkstoffe wie Spanplatten und Sperrholz, zu deren Verarbeitung Aminoplaste [Harnstoff-Formaldehyd-Harze (UF Harze), Melamin-Formaldehyd-Harze (MF-Harze) oder Phenol-Formaldehydharze (PF-Harze)] als Bindemittel eingesetzt wurden (Gibson et al. 2008: 109; Schieweck und Salthammer 2006: 33). Formaldehyd wird auch aus Holz selbst, besonders aus ungealterten Laubhölzern freigesetzt (Gibson et al. 2008: 109). Papier ist ebenfalls eine Emissionsquelle für Formaldehyd (Strlič et al. 2011; Ramalho et al. 2009). Auch zur Härtung von Silikon und bei der Verarbeitung von Textilien und Teppichen kommt Formaldehyd zum Einsatz. Die Verbindung wird weiterhin in der Außenraumlufte bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe freigesetzt (Tétreault 2003: 8).

Acetaldehyd

Acetaldehyd ist ein Zwischenprodukt des pflanzlichen Stoffwechsels (Römpp 1996: 29). Als Emissionsquellen für Acetaldehyd werden in der Literatur Holzprodukte und polyvinylacetatbasierte Klebstoffe, wie sie zur Verarbeitung von Holzwerkstoffen und Papier zum Einsatz kommen, genannt (Tétreault 2003: 8). Auch Papier setzt Acetaldehyd frei (Strlič et al. 2011; Ramalho et al. 2009). Weiterhin ist Acetaldehyd Bestandteil von Farben und Färbemitteln, und wird in der Gerbindustrie eingesetzt.

Furfural

Furfural ist ein Reaktionsprodukt, das bei der Erhitzung von Kohlenhydraten entsteht¹¹. Furfural ist eine typische, beim Abbau von Holz, holzbasierten Materialien und von Papier freigesetzte flüchtige Verbindung (Łojewski et al. 2010; Doering 2007, Ramalho et al.: 2009) (zur Emission von Furfural aus Papier vgl. Kap. 3.6.)

Benzaldehyd

Benzaldehyd kommt in ätherischen Ölen vor und wird als Lösungsmittel für Harze verwendet¹². Darüber hinaus werden verschiedenste Materialien als Emissionsquellen für Benzaldehyd angegeben, darunter Acryl- und Silikondichtmassen, Holzwerkstoffe, Lacke, Wandfarben und Klebstoffe. Am häufigsten kommt die Verbindung in Kunstharzfertigprodukten und in Fußbodenfarben, in geringeren Konzentrationen auch in Buchenholzplatten vor (Horn et al.: 2007).

¹¹ www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/pdfs/furaldehyd.pdf

¹² www.umweltbundesamt.de/gesundheit/publikationen/ad-hoc/benzaldehyd.pdf

3.4 Primär- und Sekundäremissionen

Um das von Emissionsquellen ausgehende Risiko beurteilen zu können und wirksame, dem Schadensrisiko angemessene Maßnahmen treffen zu können, ist es notwendig, nicht nur das momentane Emissionsverhalten eines Materials, sondern auch dessen zukünftige Entwicklung einschätzen zu können. In diesem Zusammenhang ist eine Unterscheidung zwischen Primär- oder Sekundäremissionen wichtig (Tétreault 2003: 38f.).

Primäremissionen sind VOCs, die durch rein physikalische Wechselwirkungen an ihren Emittenten gebunden sind und leicht, zum Beispiel infolge einer Temperaturerhöhung oder einer Senkung der VOC-Konzentration in der Umgebung desorbiert werden. Häufig handelt es sich um Stoffe wie Lösemittel, externe Weichmacher, Additive, Reaktionsbeschleuniger oder Antioxidanten, die einem Material während des Herstellungsprozesses zur Modifizierung bestimmter Eigenschaften beigegeben wurden (Knudsen et al. 1999: 1218). Sie können aber auch bereits in organischen Materialien enthalten sein, wie zum Beispiel akzessorische (=extrahierbare) Bestandteile im Holz (Gibson und Watt 2010). Die Emission solcher frei verfügbarer VOCs aus einem Material verläuft in zwei, sich gegenseitig bedingenden und gleichzeitig ablaufenden Schritten (Clausen et al. 1991, Tichenor 1992), die beide auf dem Prinzip des Ausgleichs von Konzentrationsunterschieden (siehe Kap. 3.1) beruhen:

- a) VOCs diffundieren aus einem Material an dessen Oberfläche.
- b) An der Oberfläche gehen die VOCs in die Gasphase über und werden zum Ausgleich des Konzentrationsunterschiedes an die Umgebungsluft (mit geringerer VOC-Konzentration) abgegeben. Dadurch sinkt die VOC-Konzentration an der Materialoberfläche, wodurch wiederum neue VOCs aus dem Materialkern an die Oberfläche diffundieren, etc..

Die Konzentration einer flüchtigen organischen Verbindung in der Luft über einer Emissionsquelle wird daher maßgeblich von der Diffusionsrate der Verbindungen an die Oberfläche der Emissionsquelle bestimmt. Diese ist wiederum abhängig von der Transportgeschwindigkeit der Verbindung im Material, die von einer Vielzahl von Faktoren, beispielsweise der Konzentration der VOCs im Material bzw. in der Umgebung, deren Molekülgröße sowie der Porengröße des Materials, den physikalischen Wechselwirkungen zwischen VOCs und dem Material beeinflusst wird (Tétreault et al. 2013). Die Diffusion innerhalb des Materials verläuft wesentlich langsamer als die Verdunstung der VOCs von der Materialoberfläche an die Umgebung.

Primäre Emissionsquellen zeigen hohe Anfangs-Emissionsraten, die rapide sinken, wenn alle frei verfügbaren VOCs im Emittenten „verbraucht“ sind, das heißt, an die Umgebung abgegeben wurden bzw. sich ein Konzentrationsgleichgewicht zwischen der Materialoberfläche und der Umgebung eingestellt hat. Abb. 9 zeigt den typischen Verlauf von Primäremissionen am Beispiel von aus Nadelholz emittierenden Terpenen (Ohlmeyer et al. 2008: 27). Handelt es sich bei den, aus einem Material emittierten Stoffen hauptsächlich um Primäremissionen, die sich zeitnah erschöpfen, kann eine intensive Auslüftung oder lange Austrocknung bzw. das Ausheizen der Emissionsquelle (lösemittelbasierte Farben, Lacke oder Klebstoffe, Terpene in Holz) zur langfristigen Senkung der VOC-Konzentrationen in der Umgebung beitragen.

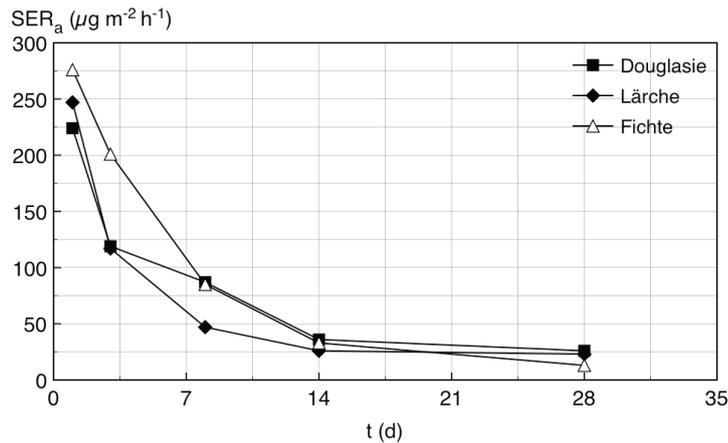


Abb. 9: Terpen-Emissionen aus verschiedenen Nadelholzarten; SER = significant emission rate, t(d) = time (days). (Quelle: Ohlmeyer et al. 2008: 27)

Sekundäremissionen sind hingegen flüchtige Verbindungen, die als solche ursprünglich nicht im Emittenten vorhanden waren, sondern erst infolge einer chemischen Reaktion entstanden sind. Sie bilden sich entweder in der Luft durch die Reaktion mehrerer Luftinhaltsstoffe (Wolkoff und Nielsen 1997), z.B. als Ameisensäure aus Formaldehyd in Kombination mit Oxidationsmitteln, oder werden als niedermolekulare Reaktionsprodukte eines alterungsbedingten Abbaus aus dem Emittenten freigesetzt (Knudsen 1999: 1218). Da Sekundäremissionen mit fortschreitender Alterung immer wieder neu generiert werden, bleibt ihre Emissionsrate im Verlauf der Alterung oft konstant oder kann sogar zunehmen. Abb. 10 zeigt den typischen Verlauf von Sekundäremissionen am Beispiel von aus Nadelholz freigesetzter Essigsäure (Ohlmeyer et al. 2008: 27).

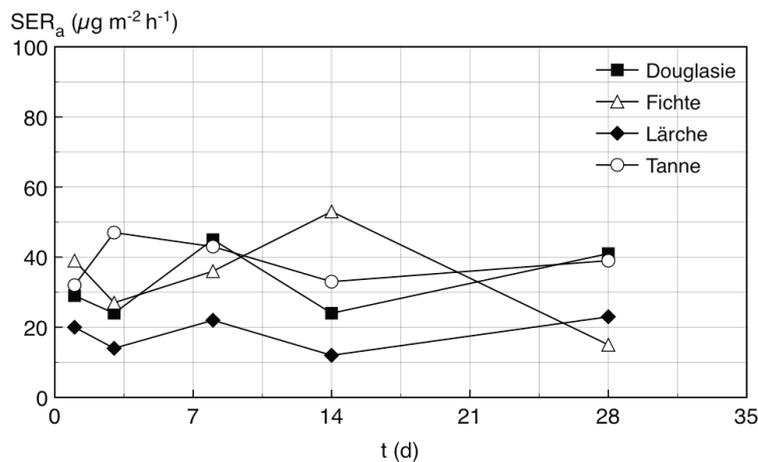


Abb. 10: Essigsäure-Emissionen aus verschiedenen Nadelholzarten; SER = significant emission rate, t(d) = time (days). (Quelle: Ohlmeyer et al. 2008: 27)

Bei Sekundäremissionen, die im Emittenten selbst gebildet werden, macht es wenig Sinn, diesen „auszulüften“ bzw. zu trocknen, da damit zwar die momentan verfügbaren VOCs entfernt werden, nicht aber die Verbindungen, die durch zukünftig stattfindende Alterungsprozesse erst nach und nach freigesetzt werden. Wesentlich sinnvoller ist in diesem Fall die Entfernung der Emissionsquelle.

3.5 Wirkung von VOCs auf Papier

Zur Erfassung und Quantifizierung von VOCs in musealen Raumsituationen wie auch zur Ermittlung von Emissionsraten einzelner Lagerungs- und Ausstellungsmaterialien existieren zahlreiche Publikationen (López-Aparicio et al.: 2010; Schieweck et al. 2007; Nguyen et al. 2006; Schieweck et al. 2005; Lattuati-Derieux 2004; Ryhl-Svendsen und Glastrup 2002 etc.). Darüber hinaus gibt es eine Reihe von Beiträgen, die Maßnahmen zur Verminderung von VOCs in musealen Sammlungen vorstellen bzw. deren Wirksamkeit evaluieren (Rouchon et al. 2010, Blades et al. 2000, Hofenk de Graaff et al. 1996; Tétreault 1994 etc.). Hingegen wurde die Frage, wie VOCs überhaupt auf museale Objekte wirken und unter welchen Bedingungen sie eine Schädigung verursachen, hauptsächlich in Bezug auf anorganische Materialien, z.B. Metalle, kalkhaltige Materialien oder Glas (z.B. Tennent und Baird 1985), und erst in den letzten Jahren auch in Bezug auf organische Materialien, besonders Papier untersucht (Tétreault et al. 2013; Pedersoli et al. 2011, Strlič et al. 2011 und 2010).

Die ersten Untersuchungen zur Wirkung von VOCs auf Papier basierten zunächst auf der Annahme, dass hauptsächlich von organischen Säuren, besonders von flüchtiger Essigsäure – die in zahlreichen Lagerungssituationen, in denen Holzwerkstoffe zum Einsatz kommen, in hohen Konzentrationen vorliegt (Tétreault 2003: 32) – das höchste Gefährdungspotential auf papierbasierte Materialien ausgeht. So stellten Dupont und Tétreault (2000) fest, dass sich der Papierabbau mit steigender Essigsäure-Konzentration in der Umgebungsluft beschleunigt. Allerdings traf dies nur für sehr hohe Konzentrationen (20 mg/m^3 bzw. 8 ppm und 200 mg/m^3 bzw. 80 ppm) zu, wohingegen bei 3 mg/m^3 bzw. 1,2 ppm – einer Konzentration, die bereits einer relativ hohen Belastung in einer musealen Lagerungssituation entspricht – keine Degradation festzustellen war. Der Einfluss von Formaldehyd, Acetaldehyd und Furfural auf Paper wurde hingegen zunächst als eher gering bewertet, da sich Aldehyde nur in Verbindung mit starken Oxidationsmitteln wie Wasserstoffperoxid oder Ozon bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasser zu organischen Säuren umwandeln und so zu einer hydrolytischen Papierschädigung führen könnten (Hatchfield 2002: 15).

Durch jüngere Untersuchungen wurden diese ersten Studien zur Wirkung von VOCs auf Papier relativiert und teils auch revidiert: Strlič et al. (2011) testeten eine größere Bandbreite an VOCs, i.e. flüchtige Essigsäure, Ameisensäure, Furfural, Toluol, Hexanal, 1,4 Diethylbenzen, Iso-Butylbenzol, 2-Pentylfuran, Formaldehyd und Vanillin bezüglich ihres Effekts auf Papier. Als Testpapiere wurden neben Whatman-Nr. 1 Filterpapieren auch Whatman-Nr. 1 Filterpapiere, die zuvor zusätzlich mit einer alkalischen Reserve ausgestattet worden waren sowie säurehaltige Holzschliffpapiere und im Herstellungsprozess gebleichte Papiere mit leicht saurem pH-Wert eingesetzt. Sie wurden in kleinen Testgefäßen zusammen mit den jeweiligen VOCs künstlich gealtert. Das Ausmaß des dabei stattfindenden Papierabbaus wurde anhand der Abnahme des DP_s im Vergleich zu den ohne die zusätzliche Beigabe von VOCs gealterten Testpapieren bestimmt. Die Ergebnisse waren in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der jeweiligen Testpapiere unterschiedlich: Flüchtige Essigsäure, Ameisensäure und 2-Pentylfuran führte zu einer deutlichen Beschleunigung der Alterung sowohl des alkalischen Whatmanpapiers als auch des reinen Whatmanpapiers. Dagegen beeinflussten alle getesteten VOCs die Alterung der sauren Papiere (Holzschliffpapier und gebleichtes Papier) in verhältnismäßig geringem Maße: Ein leicht beschleunigter Papierabbau konnte nach Exposition des gebleichten Papiers in organischen Säuren (Essigsäure und Ameisensäure) und Aldehyden (Furfural, Formaldehyd) festgestellt werden. Eine geringere,

aber dennoch statistisch signifikante Wirkung zeigten 2-Pentylfuran und Toluol. Den noch deutlichsten Effekt auf Holzschliffpapier zeigte flüchtige Ameisensäure. Dieses Ergebnis ist jedoch nicht darauf zurückzuführen, dass die Papiere mit saurem pH-Wert (Holzschliffpapier und gebleichtes Papier) weniger empfindlich gegenüber einem durch VOCs verursachten Abbau sind. Vielmehr setzten diese Papiere selbst während der künstlichen Alterung VOCs frei, die sich innerhalb der kleinen Testgefäße akkumulierten und deren Autodegradation auslösten. Die Unterschiede der Alterung des Referenzpapiers nur in Anwesenheit der Eigenemissionen zu einer Alterung des gleichen Papiers in Anwesenheit zusätzlich zugeführter VOCs waren deshalb geringer als bei den Whatmanpapieren, die selbst nur geringe Mengen an VOCs freisetzen und daher hauptsächlich durch die zusätzlich eingebrachten VOCs geschädigt wurden. Strlič et al. (2011) zeigten durch ihre Untersuchungen, dass nicht nur flüchtige, organische Säuren, sondern auch andere VOCs, besonders Aldehyde, den Papierabbau beschleunigen können. Deren negativer Effekt beruhe vermutlich auf zwei parallel ablaufenden Reaktionsmechanismen: zum einen könnten Aldehyde bei gleichzeitiger Anwesenheit von Oxidationsmitteln zu Säuren oxidieren und damit zum säurehydrolytischen Papierabbau beitragen. In diesem Zusammenhang weisen Fenech et al. (2010: 2070) darauf hin, dass hierzu keine von außen zusätzlich zugeführten Oxidationsmittel notwendig sind, sondern dass Papier selbst während der Alterung reaktive Sauerstoffverbindungen (Peroxide) freisetzt, die eine solche Umwandlung auslösen könnten. Zum anderen könnten nach Strlič et al. (2011) und Fenech et al. (2010) Aldehyde Initiationsreaktionen auslösen, die in der Folge den autooxidativen Papierabbau beschleunigen.

Tétreault, Dupont et al. untersuchten 2013 in einer weiteren Studie den Effekt mehrerer flüchtiger Verbindungen, i.e. Essigsäure, Ameisensäure, Formaldehyd, Acetaldehyd, Furfural und Wasserstoffperoxid auf Papier. Sie exponierten unbehandelte Whatman-Nr. 1 Filterpapiere mit neutralem pH-Wert sowie voroxidierte Whatman-Nr. 40 Papiere mit leicht saurem pH-Wert über 52 Tage bei Raumtemperatur den genannten flüchtigen Verbindungen in Exsikkatoren, und zwar in Konzentrationen zwischen 20 und 80 ppm (entspricht 50 mg/m³ bzw. 200 mg/m³). Die relative Feuchte wurde dabei mit den gesättigten Salzlösungen Magnesiumnitratsexahydrat [Mg(NO₃)₂ · 6H₂O] und Natriumchlorid (NaCl) auf 54% bzw. 75% eingestellt. Anschließend wurden die Papiere einer künstlichen Alterung unterzogen und DP, Kupferzahl, pH-Wert, Reißlänge bei der Null-Zugfestigkeitsmessung und Vergilbungsgrad bestimmt. Die AutorInnen zeigten, dass die Exposition der Papiere, sowohl in flüchtiger Ameisensäure als auch in Wasserstoffperoxid, den Papierabbau deutlich beschleunigte. Flüchtige Essigsäure zeigte dagegen einen nur geringen negativen Effekt auf die Papieralterung. Den in den früheren Untersuchungen (Dupont und Tétreault 2000, siehe oben) festgestellten, beschleunigten Papierabbau in Anwesenheit von Essigsäure führen die Autoren auf mögliche Synergieeffekte durch den Einsatz einer gesättigten Magnesiumnitratlösung in der Prüfkammer zur Einstellung einer konstanten relativen Feuchte zurück. Magnesiumnitrat bildet demnach in Verbindung mit Ameisensäure und in geringerem Maße auch mit Essigsäure Stickoxide, die wiederum zu Salpetersäure oxidieren und den säurehydrolytischen Abbau der Cellulose verursachen könnten, was in der früheren Studie als ein durch Essigsäure beschleunigter Papierabbau missinterpretiert worden war. Die Anwesenheit der Aldehyde (Acetaldehyd, Formaldehyd und Furfural) allein zeigte keine negative Wirkung auf Papier. Formaldehyd konnte den Alterungsverlauf der Testpapiere sogar etwas verlangsamen. Die gleichzeitige Anwesenheit von Formaldehyd und Wasserstoffperoxid führte hingegen zu einer signifikanten Beschleunigung des Papierabbaus, was laut der AutorInnen auf eine Oxidation des Aldehyds zu Ameisensäure und damit zum säurehydrolytischen Abbau des Papiers hindeuten könnte.

Pedersoli et al. (2011) ermittelten für die Aufnahme von Essigsäure durch Papier einen Verteilungskoeffizienten $K_{p/a}$ (siehe Kap. 3.1) von zwischen $2,0 \times 10^4$ und $2,8 \times 10^4$.¹³ Der aus der Einlagerung der Essigsäure resultierende pH-Wert des Papiers erlaube wiederum eine Einschätzung des hydrolytischen Effekts auf das Papier. Die Autoren vermuten, dass die Wirkung der aufgenommenen Essigsäure, zumindest bei Konzentrationen bis zu $20 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ im Papier sehr gering ist. Bei einem „idealen neutralen Papier“ würde die Aufnahme der Essigsäure ein Sinken des pH-Werts von geschätzt 7 auf 5,5 verursachen. Nach kinetischen Berechnungen durch Zou et al. (1996) ist bei einem pH-Wert über 4,0 der Einfluss eines säurehydrolytischen Abbaus gegenüber der Depolymerisation des Papiers infolge eines natürlichen hydrolytischen Abbaus zu vernachlässigen. Bei Papieren mit einem Anfangs-pH-Wert unter 4 sei die Aufnahmekapazität gegenüber flüchtiger Essigsäure zur Gleichgewichtseinstellung voraussichtlich so gering, dass auch in diesem Fall die zusätzlich eingelagerte Essigsäure den ohnehin stattfindenden säurehydrolytischen Abbau nicht zusätzlich beschleunige. Bei alkalisch angereicherten Papieren würde die aus der Umgebung aufgenommene Essigsäure durch die alkalischen Komponenten neutralisiert, und stände für chemische Reaktionen mit anderen Papierkomponenten nicht zur Verfügung (Pedersoli et al. 2011). Demnach schätzen Pedersoli et al. die von flüchtiger Essigsäure auf Papier ausgehende Gefahr als eher gering ein.

3.6 Papier als Emissionsquelle

Papier kann nicht nur durch VOCs potentiell beeinträchtigtes Material, sondern auch Emissionsquelle sein, da es selbst im Verlauf seiner Alterung niedermolekulare, teils flüchtige Abbauprodukte freisetzt. Nach Ramalho et al. (2009: 56) und Strlič et al. (2011: 610) sind die signifikantesten VOCs aus Papier Carbonsäuren (vorwiegend Essig- und Ameisensäure), Aldehyde (Formaldehyd, Acetaldehyd, Furfural, Hexanal, Pentanal) und Aromaten (Vanillin, Toluol, Isobutylbenzol, 1,4-Diethylbenzol). Darüber hinaus wurden Furanderivate [2(5H)-Furanon, 2-Pentylfuran, 5-Methyl-2-furfural, 2-Furanmethanol], γ -Butyrolacton, Aceton und 2-Butoxyethanol identifiziert.

Unterschiedliche Papiere zeigen deutliche Unterschiede im Emissionsverhalten. Holzschliffpapiere setzen allgemein mehr VOCs frei als im Herstellungsprozess gebleichte und damit ligninfreie Papiere (Strlič et al. 2011: 610), ihre papierschädigende Wirkung bzw. die Gefahr einer Autodegradation wird daher von Strlič et al. (2010: 85) und Kralj Cigić et al. (2010: P 63) als höher als die von gebleichten Papieren eingestuft. Vanillin und 5-Methyl-2-furfural werden als typische, eher aus Holzschliffpapier freigesetzte Verbindungen angesehen. 2-Furanmethanol wurde nur bei ligninfreiem Baumwollpapier, kaum bei Holzschliffpapier identifiziert. Essigsäure und Furanderivate (Furfural, 2(5H)-Furanon) konnten als Abbauprodukte sowohl von Baumwollpapier als auch von Holzschliffpapier bestimmt werden, wobei die Emission aus Holzschliffpapier auch hier grundsätzlich höher war (Ramalho et al. 2009). Shahani und Harrison (2002: 190) stellten fest, dass die Freisetzung von Ameisensäure besonders für natürlich gealterte Papiere unterschiedlichster Zusammensetzung typisch zu sein scheint.

Die Mechanismen, in deren Folge die genannten Abbauprodukte aus Papier freigesetzt werden, sind bislang nur ansatzweise geklärt:

¹³ Dies bedeutet, dass sich im Papier das $2,0 \times 10^4$ - bzw. $2,8 \times 10^4$ -fache der Konzentration, die in der Umgebungsluft herrscht, einlagern kann, bevor sich ein Gleichgewicht einstellt.

Vanillin ist bekannt als typisches, beim Abbau von Lignin freigesetztes Produkt.

In der Holzforschung wurde nachgewiesen, dass ein Teil der aus Holz freigesetzten *Essigsäure* durch Hydrolyse der in den Hemicellulosen enthaltenen, veresterten Acetylgruppen gebildet wird, und daher ein Zusammenhang zwischen dem Gehalt an Hemicellulosen im Holz und der Menge der emittierten Essigsäure besteht (Arni et al. 1965; Farmer: 1967). Daraus ließe sich möglicherweise ableiten, dass auch die in holzhaltigem Papier enthaltenen Hemicellulosen zumindest mitverantwortlich für die Abspaltung von Essigsäure sein könnten. Allerdings ist die Bindung der Acetylcylester an die Hemicellulosen sehr labil, sodass während der chemischen Aufbereitung des Faserstoffs bei der Papierherstellung der Großteil bereits eliminiert wird. Holzfreie Papiere enthalten daher keine signifikanten Mengen an Acetylgruppen mehr, die für die Freisetzung von Essigsäure verantwortlich sein könnten (Potthast 2014). Ramalho et al. (2009: 53) führen die im Vergleich zu Baumwollpapier hohe Emission von Essigsäure aus Holzschliffpapier auf den unterschiedlichen Ausgangs-pH-Wert der beiden Papiere zurück: bei Baumwollpapier lag er mit zwischen 6,2 und 5,7 oberhalb der Säurekonstante ($pK_s = 4,8$ für Essigsäure; zur Säurekonstante siehe Kap. 3.7), bei Holzschliffpapier mit zwischen 5,1 und 4,2 teils unterhalb. Bei $pK_s = 4,8$ liegen 50% der Essigsäure als freie Säure und 50% in Acetatform vor. Dies bedeute, dass Essigsäure im Baumwollpapier vorwiegend in Acetatform enthalten sei, während im Holzschliffpapier der Anteil der frei verfügbaren, flüchtigen Säure höher sei und daher an die Umgebung abgegeben werden könne.

Die bei der Freisetzung von *Ameisensäure* aus Papier ablaufenden Reaktionsmechanismen sind ungeklärt.

Da *Furfural* aus holzhaltigem wie auch aus holz-(d.h. lignin-)freiem Papier emittiert wird, und die Emission mit fortschreitender Alterung zunimmt, schlugen mehrere Autoren diese Verbindung als Indikatorsubstanz zur zerstörungsfreien Beurteilung des Alterungsgrades von Papier vor (Łojewski et al. 2010; Ramalho et al. 2009; Doering 2007). Es wird jedoch kontrovers diskutiert, ob Furfural als Degradationsprodukt nur aus Pentosen freigesetzt wird, die in Hemicellulosen, jedoch nicht in Cellulose enthalten sind. In diesem Fall würde der Anteil der Hemicellulosen im Papier die Emission von Furfural mit beeinflussen, was dessen Eignung als Indikatorsubstanz in Frage stellen würde (Emsley und Stephens 1994). Nach Scheirs et al. (1998) und Łojewski et al. (2010) wird Furfural jedoch auch beim Abbau von Hexosen wie Glucose, dem Grundbaustein der Cellulose, freigesetzt. In diesem Fall wäre die Verbindung als Indikatorsubstanz zur Beurteilung des Alterungsgrades von Papieren unabhängig von deren Hemicellulosenanteil geeignet.

Autodegradation von Papier

Mehrere Autoren äußerten die Vermutung, dass die Eigenemissionen von Papier dessen Abbau beschleunigen könnten. So basierte auch die Auswahl aller VOCs, die in den in Kap. 3.5 beschriebenen Untersuchungen bezüglich ihrer Wirkung auf Papier getestet wurden, auf der Annahme, dass gerade diese Verbindungen aus Papier selbst emittiert werden und möglicherweise dessen Autodegradation verursachen (Tétreault et al. 2013; Pedersoli et al. 2011; Strlič et al. 2011). Carter et al. (2000) und Bülow et al. (2000) wiesen erstmals nach, dass holzhaltiges Papier flüchtige Abbauprodukte freisetzt, die sich, sofern sie nicht abtransportiert werden – zum Beispiel bei einer verdichteten, gestapelten Lagerung – akkumulieren und den Papierabbau beschleunigen können. Shahani und Harrison (2002) führten künstliche Alterungsversuche an Holzschliffpapieren, ge-

bleichten Papieren sowie Baumwollpapieren durch, die jeweils mit einer alkalischer Reserve ausgestattet oder unter Zugabe von Alaun sauer geleimt worden waren. Sie stellten fest, dass diejenigen Papiere, die in Gefäßen mit kleinem Volumen künstlich gealtert worden waren, mehr Ameisensäure generierten als die gleichen Papiere, die frei im Alterungsschrank hängend gealtert worden waren. Sie schlossen, dass während der Alterung saure, flüchtige Abbauprodukte aus dem Papier emittiert werden, die sich in kleinen Volumina akkumulieren und zur Beschleunigung des Papierabbaus führen, der wiederum an einer erhöhten Freisetzung von Ameisensäure aus dem Papier ablesbar ist. Strlič et al. (2011) zeigten, dass zumindest in kleinen Volumina (100ml) die durch Eigenemissionen verursachte Schädigung holzhaltiger Papiere die schädigende Wirkung durch von außen eingetragene VOCs deutlich überdeckt.

Weiterhin existieren unterschiedliche Einschätzungen zu der Frage, ob und unter welchen Bedingungen eine Aufbewahrung von Papieren mit hohem Emissionspotential zusammen mit Papieren mit geringerem Emissionspotential in Umgebungen mit niedriger Luftwechselrate, z.B. in Aufbewahrungsbehältnissen, Polyesterhüllen, Vitrinen oder in Stapel- oder Buchform zur Übertragung potentiell schädigender VOCs und damit zu einer gegenseitigen „Kontamination“ führen kann. Strlič et al. (2010) nutzten den Effekt der Akkumulation von aus Papieren und anderen Materialien freigesetzten VOCs in abgeschlossenen Lufträumen, bzw. deren Übertragung auf andere Papiere zur Entwicklung eines neuen, an den Oddy-Test angelehnten Verfahrens, das in Kapitel 6.11 näher beschrieben wird und das auch in der vorliegenden Arbeit in erweiterter Form zum Einsatz kam. Es erlaubt erstmals eine Einschätzung des Schädigungspotentials der aus Testmaterialien emittierenden Verbindungen auf Materialien *organischer* Zusammensetzung. Hierfür wird das Testmaterial zusammen mit einem Referenzpapier in einem Glasgefäß luftdicht verschlossen und einer künstlichen Alterung unterzogen. Der Einfluss der durch die Testmaterialien emittierenden Verbindungen auf das Papier wird durch die Bestimmung der Abnahme des DP im Vergleich zu den ohne die Testmaterialien gealterten Referenzen beurteilt.

Kralj Cigić et al. (2010: 65) empfehlen eine getrennte Lagerung holzhaltiger und holzfreier Papiere, wohingegen Pedersoli et al. (2011: 43) eine Übertragung von aus Papier freigesetzten VOCs auf andere Papiere in einer realen Lagerungssituation für wenig möglich halten: bei SPME Messungen in mit Papieren bestückten Glasgefäßen stellten sie fest, dass es bei Raumklimabedingungen (23°C; 50% rF) trotz des geringen Luftvolumens erstaunlich lange dauerte, bis sich ein Konzentrationsgleichgewicht zwischen Papier, Luftraum und dem Adsorber der SPME-Nadel eingestellt hatte. Sie schließen auf eine starke Retention der Analyten an den Papieren wie auch auf deren extrem langsame Diffusion in der Luft, sofern diese nicht durch eine Luftströmung beschleunigt wird. Dies seien zwei Faktoren, die eine gegenseitige Kontamination von Papieren mit VOCs bei größeren Volumina, beispielweise innerhalb eines Lagerungsschranks unwahrscheinlich machten.

3.7 Einflussfaktoren: Wasser und Temperatur

Die Schädigung von Papier durch flüchtige organische Verbindungen wird nicht allein durch deren Anwesenheit bzw. Konzentration beeinflusst, sondern hängt auch von weiteren Faktoren ab. Eine besondere Rolle spielt die Anwesenheit von Wasser bzw. Feuchtigkeit (Strlič et al. 2011, Havermans 2010, Tétreault 2003: 27), die Voraussetzung für das Stattfinden säurehydrolytischer Abbauprozesse (siehe Kap. 2) ist: eine Säure wird definiert als ionische Verbindung, die in Anwesenheit von Wasser Protonen (H^+ Ionen) freisetzt. Diese reagieren mit Wassermolekülen zu Hydronium(H_3O^+)-Ionen, die eine Spaltung der Celluloseketten, die „saure Hydrolyse“ verursachen. Die Säurekonstante bzw. der pK_s -Wert gibt an, zu welchem Anteil ein Stoff unter Einwirkung von Wasser dissoziiert, d.h. H^+ Ionen abspaltet. Je niedriger der pK_s ist, desto höher ist der dissoziierbare Anteil der Säure in hohen Verdünnungen, desto höher ist die Acidität der Verbindung und damit ihr Schädigungspotential gegenüber Papier.

Tab. 2: Säurekonstanten relevanter organischer und anorganischer Säuren (Binnewies et al. 2011: 218)

Verbindung	pK_s	
Hexansäure	4,87	schwache Säure  starke Säure
Propansäure	4,87	
Essigsäure	4,8	
Ameisensäure	3,8	
schwefelige Säure	1,81	
Salpetersäure	-1,37	

Das in Papier enthaltene Wasser fungiert auch als Transportmedium, das eingelagerte VOCs an die Positionen trägt (β -1,4 glycosidische Bindungen bzw. funktionelle Gruppen innerhalb des Glucoserings), an denen sie mit der Cellulose reagieren können. Mit steigender Papierfeuchte steigt zudem die Anlagerungsfähigkeit hygroskopischer, gasförmiger Verbindungen wie Schwefeldioxid und Stickstoffdioxid an der Oberfläche der Papierfasern, die im Papier in Verbindung mit Wasser zu den korrespondierenden Säuren reagieren (Blades 2007: 2).

Der Wassergehalt des Papiers wird maßgeblich durch die relative Luftfeuchte der Umgebung bestimmt: ebenso wie Papier bestrebt ist, ein Gleichgewicht bezüglich der VOC-Konzentration mit der Umgebung einzustellen (Kap. 3.1), passt es auch seinen Feuchtegehalt an die relative Feuchte der Umgebung an.¹⁴ Die bei der Aufnahme von Wasser durch Papier ablaufenden Prozesse sind, im Gegensatz zur Einlagerung von VOCs in Papier, weitgehend bekannt (Brückle 2011: 87f.; Timár-Balászy 1995: 18–19): zunächst lagert sich Wasser in einer monomolekularen

¹⁴ Dabei wird der Wassergehalt eines Papiers auch durch dessen Zusammensetzung und seine Hysterese-geschichte bestimmt: ein stark gemahltes Papier mit einem hohen Anteil an Hemicellulosen oder ein Papier, das zuvor einen höheren Feuchtigkeitsgehalt aufwies, kann bei gleicher Umgebungsfeuchte etwas mehr Wasser aufnehmen als ein Papier, das wenige Hemicellulosen enthält und in seiner Vergangenheit trocken gelagert wurde. Die durch Hysterese bestimmten Unterschiede sind vor allem in Bereichen der mittleren relativen Feuchte zwischen ca. 40% und 60% ausgeprägt.

Schicht an den polaren Hydroxylgruppen der Cellulose an (0–20% rF bei 20°C). Dieses Strukturwasser ist fest gebunden und kann unter Raumklimabedingungen nicht entfernt werden. Es steht für chemische Reaktionen, den Transport ionischer Verbindungen und für die Dissoziation von Salzen nicht zur Verfügung. Ab einem Feuchtegehalt von ca. 0,2%, das entspricht ca. 20% rF in der Umgebungsluft bei 20°C, lagert sich Wasser in mehreren Schichten („multimolekulare Schicht“) über der monomolekularen Schicht an. Zwischen diesen Schichten und der Oberfläche der Cellulose bestehen noch relativ starke Wechselwirkungen, die Wassermoleküle liegen daher streng geordnet vor und stehen für eine Dissoziation ionischer Verbindungen zu Säuren oder zum Transport ionischer, nicht dissoziierter Verbindungen noch nicht zur Verfügung. Allerdings ist eine Übertragung von Protonen (H⁺ Ionen) und damit deren Transport an reaktive Positionen innerhalb des Cellulosemoleküls bereits möglich. Bei einer weiteren Aufnahme von Wasser, d.h., einer zunehmenden Anzahl von Wasserschichten sinkt die Orientierung der Wassermoleküle an der Cellulose (ab ca. 60% rF bei 20°C): dieses sogenannte Kapillarwasser steht eingeschränkt für die Dissoziation von Säuren, für den Transport von Ionen wie auch für chemische Reaktionen, i.e. die säurehydrolytische Spaltung der Celluloseketten zur Verfügung, wobei die Hydratation von Ionen noch eine gewisse Ausrichtung der Wassermoleküle bewirkt, die deren Mobilität einschränkt. Nur bei sehr hoher Luftfeuchtigkeit (höher als ca. 80% relativer Feuchte) oder bei einem Eintrag flüssigen Wassers liegt auch im Papier freies Wasser vor. Erst unter diesen Umständen ist Wasser uneingeschränkt befähigt, Ionen zu hydratisieren und innerhalb des Papiervlieses migrieren zu lassen, und damit die saure Hydrolyse der glycosidischen Bindungen der Cellulose erheblich zu beschleunigen. Zou et al. (1994) zeigten jedoch, dass der hydrolytische Papierabbau nicht erst bei einem bestimmten Wassergehalt im Papier einsetzt, sondern auch bereits bei niedrigen Werten stattfindet und mit steigender relativer Feuchte zunimmt. In den in Kapitel 3.5 beschriebenen, von Strlič et al. (2011) durchgeführten Untersuchungen wurde neben unterschiedlichen flüchtigen Verbindungen auch Wasser als „Testmaterial“ eingesetzt. Die Autoren stellten fest, dass die Erhöhung der relativen Feuchte innerhalb der Testgefäße auf nahezu 100% rF die Degradation aller Papiere mit saurem pH-Wert erheblich beschleunigte, wohingegen sie auf alkalisches Papier keinen, auf reines Whatmanpapier einen nur geringen negativen Effekt zeigte. Dies verdeutlicht den Einfluss der relativen Feuchte auf den säurehydrolytischen Abbau in Anwesenheit saurer flüchtiger Verbindungen.

Auch die Temperatur hat erheblichen Einfluss auf die Emission von VOCs aus Materialien wie auch auf die durch VOCs verursachte Papieralterung. Eine Erhöhung der Temperatur bewirkt die Beschleunigung oder sogar Induzierung chemischer Abbauprozesse. Dadurch entstehen niedermolekulare, teils flüchtige Abbauprodukte, die aus dem Papier freigesetzt werden, sodass sich die VOC-Konzentration in der Papierumgebung erhöht. Dies kann wiederum den Papierabbau weiter beschleunigen. Darüber hinaus bewirkt eine steigende Temperatur eine Erhöhung der Desorption physikalisch angelagerter Verbindungen (i.e. eine Erhöhung der Emissionsrate) aus Emissionsquellen, und zudem die Ausbreitung flüchtiger Verbindungen infolge der höheren kinetischen Energie. Godish (1989: 40–41) untersuchte den Einfluss der Temperatur auf das Emissionsverhalten von Formaldehyd aus Harthölzern. Er stellte fest, dass ein Temperaturanstieg um 5–6°C zur Verdopplung der Emissionsrate führte. Nach Erhardt und Mecklenburg (1995) und Michalski (2002) verursacht einer Erhöhung der Temperatur um 5°C eine Verdopplung des hydrolytischen Papierabbaus.

Vor diesem Hintergrund scheint die Kontrolle der relativen Feuchte und der Temperatur in Lagerungs- und Präsentationssituationen mit erhöhter VOC-Konzentration mindestens genauso wichtig, möglicherweise sogar effektiver zu sein als die Senkung der VOC-Konzentration selbst. Als relative Feuchte sind in jedem Fall Werte unter 60% anzustreben.

4 Bewertung von Innenraumluftbelastungen

Die in Kap. 3.5 genannten Untersuchungen deuten darauf hin, dass VOCs zumindest in erhöhten Konzentrationen und bei verschärften klimatischen Bedingungen (Temperatur und relative Feuchte) den Abbau von Papier beschleunigen, wobei saure VOCs mit einem säurehydrolytischen Abbau, Aldehyde mit einem oxidativen wie auch säurehydrolytischen Abbau in Verbindung gebracht werden (Strlič et al. 2010 und 2011). Nach Tétreault et al. (2013) haben flüchtige Essig- und Ameisensäure sowie Aldehyde in Verbindung mit Oxidationsmitteln einen negativen Effekt auf die Papieralterung. Trotz dieser Erkenntnisse erscheint es schwierig, Aussagen darüber zu treffen,

- ab welcher *Konzentration* eine flüchtige organische Verbindung als papierschädigend zu beurteilen ist,
- ab wann Maßnahmen zu deren Senkung ergriffen werden müssen, und
- welche maximalen Zielwerte bei Maßnahmen zur Senkung der VOC-Konzentration zu erreichen sind, um eine künftige Papierschädigung auszuschließen.

Zur Festlegung von Konzentrationsgrenzwerten für flüchtige Verbindungen in Innenräumen existieren mehrere Ansätze. Sie beruhen auf unterschiedliche Konzepten zur Bewertung von Raumluftsituationen, wobei die wichtigsten die *toxikologisch abgeleiteten* und die *statistisch abgeleiteten Bewertungskonzepte* sind.

Toxikologisch abgeleitete Bewertungskonzepte

Toxikologisch abgeleitete Bewertungskonzepte beurteilen Schadstoffkonzentrationen in Bezug auf eine Beeinträchtigung der menschlichen Gesundheit. Sie basieren auf Versuchen und Erfahrungen zur gesundheitlichen Schädlichkeit eines Stoffs/ einer Stoffgruppe und führen zur Festlegung von Richtwerten wie dem Arbeitsplatzgrenzwert (AGW)¹⁵, der maximalen Arbeitsplatzkonzentration (MAK)¹⁶ oder den sogenannten Richtwerten I und II (RW I und RW II)¹⁷. Der AGW wie auch die MAK gibt die zeitlich gewichtete, durchschnittliche Konzentration eines Stoffes in der Luft am Arbeitsplatz an, bei der eine akute oder chronische Schädigung der menschlichen Gesundheit *nicht* zu erwarten ist (Bundesministerium für Arbeit und Soziales 2006: 1). RW I (Vorsorgerichtwert) beschreibt „die Konzentration eines Stoffes in der Innenraumluft, bei der bei einer Einzelstoffbetrachtung nach gegenwärtigem Erkenntnisstand auch dann keine gesundheitliche Beeinträchtigung zu erwarten ist, wenn ein Mensch diesem Stoff lebenslang ausgesetzt ist. Eine Überschreitung ist allerdings mit einer über das übliche Maß hinausgehenden, unerwünschten Belas-

¹⁵ Der Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) wird durch das Bundesministerium für Arbeit und Soziales festgelegt.

¹⁶ Eine Liste mit maximalen Arbeitsplatzkonzentrationen (MAK) wird durch die Ständige Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgesellschaft (DFG) aufgestellt und aktualisiert (<http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/3527600418/topics>).

¹⁷ Die Richtwerte I und II (RW I und RW II) werden durch die "Ad-hoc-Arbeitsgruppe" der Innenraumluftthygiene-Kommission (IRK) beim Umweltbundesamt und der Obersten Landesgesundheitsbehörden (AOLG) erarbeitet.

tung verbunden.“ RW II gibt die Konzentration eines Stoffes an, „bei deren Erreichen beziehungsweise Überschreiten unverzüglich zu handeln ist. Diese höhere Konzentration kann, besonders für empfindliche Personen bei Daueraufenthalt in den Räumen, eine gesundheitliche Gefährdung sein.“¹⁸

Die Übertragung toxikologisch abgeleiteter Richtwerte auf ein Risiko für Kulturgüter ist aus mehreren Gründen fragwürdig: zunächst unterliegen Objekte anderen Schädigungsmechanismen als der menschliche Organismus und zeigen in Abhängigkeit vom jeweiligen Material andere Empfindlichkeiten (Spiegel 2012: 107). Beispielsweise hat flüchtige Essigsäure auch in höheren Konzentrationen keinen negativen gesundheitlichen Effekt, wirkt aber auf unedle Metalle wie Blei oder Kupfer stark korrosiv. Weiterhin sind Objekte im Gegensatz zu Menschen nicht temporär, sondern dauerhaft einer, in der jeweiligen Aufbewahrungssituation bestehenden VOC-Belastung ausgesetzt. Darüber hinaus ist eine einmal eingetretene chemische Objektschädigung, anders als beim Menschen, nicht im Sinne einer „Regeneration“ rückführbar (Spiegel 2012: 123). Dennoch kann ein *Verfahren*, das zur Festlegung toxikologisch abgeleiteter Richtwerte angewendet wird, nach Tétréault (2003: 21–27) sehr wohl auf Kulturgüter übertragen werden: der NOAEL (No observable adverse effect level) beschreibt die höchste Dosis einer flüchtigen Verbindung (Konzentration x Zeit), bei der noch keine negativen Veränderungen (bei Menschen in Form einer gesundheitlichen Beeinträchtigung, bei Objekten als chemische oder mechanische Materialveränderung) unter definierten Versuchsbedingungen (relative Feuchte, Temperatur, analytische Methode, Expositionszeit etc.) auftreten. In vielen Fällen ist es aufgrund der niedrigen, bereits schädlichen Konzentrationen und der Schwierigkeit, für Untersuchungen geringe VOC-Konzentrationen über einen längeren Zeitraum hinweg konstant zu halten, nicht möglich, einen eindeutigen NOAEL zu ermitteln. Um dennoch Konzentrationsgrenzwerte angeben zu können, behilft man sich der „lowest observable adverse effect dose“ (LOAED), die ebenfalls aus der Toxikologie übernommen ist. Die LOAED wird definiert als die geringste kumulative Dosis [LOAEL (lowest observable adverse effect level) x Expositionszeit] einer flüchtigen Verbindung, bei der die resultierenden negativen Veränderungen eines Materials als nicht mehr akzeptabel bewertet werden. Thickett et al. (2010) geben zu bedenken, dass der NOAEL bzw. LOAED meist bezogen auf einen kurzen Untersuchungszeitraum bei relativ hohen VOC-Konzentrationen ermittelt wurde. Eine Extrapolation der Werte zur Einschätzung einer langfristigeren, natürlichen Alterung bei wesentlich geringeren VOC-Konzentrationen sei problematisch. Zugleich hängt die Definition einer nachweisbar eingetretenen bzw. nicht mehr akzeptablen, chemischen oder mechanischen Materialveränderung in erheblichem Maße von der eingesetzten Untersuchungsmethode ab. So wird beispielsweise ein eingetretener Papierabbau anhand der Bestimmung des Polymerisationsgrads der Cellulose sehr früh messbar sein, wohingegen er bei Anwendung mechanischer Prüfmethode erst sehr viel später festgestellt bzw. als nicht mehr akzeptabel bewertet wird.

Statische abgeleitete Bewertungskonzepte

Statistisch abgeleitete Bewertungskonzepte setzen die aktuell untersuchte Raumluftsituation in ein Verhältnis zu einer Vielzahl bereits erfolgter, repräsentativer Innenraumluftmessungen. Die wichtigsten Datenbanken zur statistischen Bewertung von Raumlufztzusammensetzungen sind die *Datenbank zum Vorkommen von flüchtigen organischen Verbindungen in der Raumluft des Aus-*

¹⁸ <http://www.umweltbundesamt.de/gesundheit/innenraumhygiene/richtwerte-irluft.htm>

schusses zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten (AgBB, ehemals Bundesgesundheitsamt) und die *Orientierungswerte für flüchtige organische Verbindungen in der Raumluft* der *Arbeitsgemeinschaft ökologischer Forschungsinstitute* (AGÖF)¹⁹. In beiden sind die Ergebnisse zahlreicher, in unterschiedlich genutzten Innenräumen durchgeführter Luftmessungen zusammengefasst (Hoffmann, Plieninger 2008). Sie enthalten folgende Informationen:

- Den in allen Innenräumen gemessenen Maximalwert jedes flüchtigen Einzelstoffes.
- Den arithmetischen Mittelwert²⁰ aller, für einen flüchtigen Einzelstoff durchgeführten Messungen.
- Die statistische Verteilung aller gemessenen Raumluftkonzentrationen in 10, 25, 50 (entspricht dem Median²¹), 75, 90 und 98 Perzentil. Durch „Perzentile“ (lat. „Hundertstelwerte“) werden alle bisher erfassten Raumluftkonzentrationen in 1%-Segmente aufgeteilt. „P 10“ sagt beispielweise aus, dass 10% aller gemessenen Raumluftkonzentrationen eines Einzelstoffs niedriger waren als das eigene Messergebnis.

Statistisch abgeleitete Bewertungskonzepte bieten zwar keine konkreten Anhaltspunkte zur Bewertung des von VOCs ausgehenden Risikos auf Menschen bzw. auf Objekte, ermöglichen aber dennoch eine gewisse Einordnung der gemessenen VOC-Konzentrationen im Vergleich zur Bandbreite der in anderen Innenräumen üblichen Werte. Als kritische Konzentration, bei der Maßnahmen zur Verbesserung der Raumluftqualität ergriffen werden sollten, gilt der Wert P 90, der besagt, dass 90% aller analysierten Innenräume eine geringere Belastung als der aktuell untersuchte Raum zeigten (Volland 2011). Der Median (P 50) gibt einen weiteren Anhaltspunkt zu üblichen Innenraumluftkonzentrationen.

Gütesiegel

Darüber hinaus existieren Gütesiegel und Umweltzeichen wie beispielsweise der Blaue Engel, das Eco-INSTITUT-Label, das TÜV Mark „schadstoffgeprüft“, „naturePlus“ und „DIN geprüft“, das GuT-Siegel oder das CELQ-Qualitätssiegel, die Materialien kennzeichnen, die als emissionsarm und als gesundheitlich unbedenklich gelten (Spiegel 2012: 108; Schieweck und Salthammer 2006: 122). Die zur Vergabe der Gütesiegel angewendeten Prüfnormen DIN EN ISO 16000-6 bis-11 und DIN EN 717:2004 sehen allerdings nur eine Prüfung auf gesundheitlich schädigende Emissionen [i.e. ungesättigte n-Aldehyde sowie Formaldehyd, Acetaldehyd und monomere Isocyanate als Einzelverbindungen] und die Summe aller SVOCs²² und TVOCs vor, wohingegen gesundheitlich unbedenkliche, jedoch potentiell objektschädigende VOCs wie beispielsweise Essigsäure und Ameisensäure nicht berücksichtigt werden (Spiegel 2012: 110f.). Zudem beziehen sich die hierbei angewendeten Richtwerte auf eine Emission an die Raumluft. Zum Bau von Aufbewahrungsschränken oder Vitrinen für museale Sammlungen können solche, mit Gütesiegeln ausgezeichnete Ma-

¹⁹ <http://agoef.de/agoef/oewerte/orientierungswerte.html>

²⁰ Der arithmetische Mittelwert (auch Durchschnitt) wird definiert als Mittelwert, der als Quotient aus der Summe aller gemessenen Werte und der Anzahl der Werte ermittelt wird.

²¹ Der Median (P 50) einer Anzahl von Werten ist diejenige Zahl, welche an der mittleren Stelle steht, wenn man die Werte nach Größe sortiert.

²² SVOCs = semi volatile organic compounds: Schwerflüchtige VOCs; nach Definition der WHO (1989) alle VOCs mit einem Siedepunkt von 240°C bis 400°C.

terialien dennoch ungeeignet sein, da sich die freigesetzten VOCs innerhalb von Mikroumgebungen mit kleinen Raumvolumina und geringen Luftwechselraten zu wesentlich höheren Konzentrationen als in Innenräumen akkumulieren (Spiegel 2012: 115), da das Verhältnis zwischen emittierender Oberfläche und Luftvolumen wesentlich ungünstiger ist (Abb. 11).

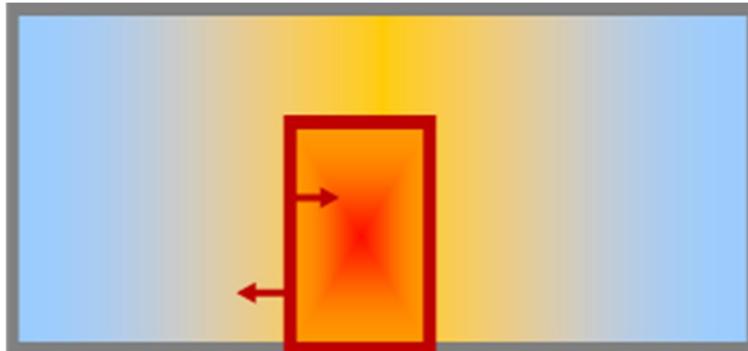


Abb. 11: Das Verhältnis zwischen der Oberfläche des Emittenten und Luftvolumen beeinflusst die Konzentration der emittierenden VOCs in der Umgebungsluft. Emissionen (gelb-roter Verlauf) aus dem Schrankmaterial (rotes Rechteck) haben einen nur geringen Effekt auf die Raumluft (blau), da sie innerhalb des Raumvolumens (großes Rechteck) ausreichend „verdünnt“ werden. Innerhalb des Schrankes mit wesentlich kleinerem Volumen können sie sich hingegen zu erheblichen Konzentrationen anreichern (rötlich gekennzeichnete Bereich).

Standards und Richtlinien zur Bewertung von Raumluftzusammensetzungen in Museen, Bibliotheken und Archiven

In letzter Zeit, besonders auf der Indoor Air Quality (IAQ) Konferenz 2012 wurde vermehrt über die Anwendung von Standards und Richtlinien zur Bewertung auch von Raumluftzusammensetzungen in Museen mit Objekten auf Papier, in Bibliotheken und Archiven diskutiert (Bell 2012, Grattan 2012, Fassina 2012 und Podany 2012). Es existiert die ISO-Norm 11799:2005-2006, die konkrete, in Archiven und Bibliotheken nicht zu überschreitende Konzentrationsgrenzwerte für einzelne Luftschadstoffe (siehe Tab. 3, Zeile I) angibt. Der PAS (publically available standard) 198:2012 der British Standard Institution (BSI) nennt Konzentrationen für Essigsäure, Schwefeldioxid, Stickoxide und Ozon, bei denen eine Papierschädigung eintreten kann, woraus die Empfehlung resultiert, geringere Konzentrationen anzustreben (siehe Tab. 3, Zeile II). Auch den Maßnahmen zur Verbesserung der Raumluftqualität an der Königlichen Bibliothek in Kopenhagen wurden konkrete Zielwerte zugrunde gelegt (Kejser et al. 2012: 13) (siehe Tab. 3, Zeile III). Allerdings wurden die in den Publikationen genannten Grenzwerte aus jeweils vorangegangenen Quellen übernommen, ohne dass nachvollzogen werden kann, wie diese ursprünglich zustande kamen, nach welchen Kriterien sie aufgestellt wurden und auf welchen Untersuchungen sie basieren (Kejser et al. 2012: 13). Vergleicht man sie mit realen, in Museen (Tétreault 2003, siehe Tab. 3, Zeile XI, in Behältnissen für museale Objekte (Tétreault 2003, Tab. 3, Zeile XII) wie auch in anderweitig genutzten Innenräumen (Datenbank des AgBB, Tab. 3, Zeile X) üblicherweise gemessenen VOC-Konzentrationen, so erscheinen sie extrem niedrig und als Zielwerte kaum realisierbar zu sein.

Grzywacz (2006: 109) entwickelte auf Basis einer Literaturrecherche, in die eine Vielzahl von Untersuchungen zur Schädigung von Kulturgütern durch organische und anorganische Luftinhaltsstoffe einfluss, ein weiteres Richtwertkonzept. Er unterscheidet zwischen einem „suggested pollutant limit“ also einem empfohlenen Schadstoffgrenzwert, der nicht überschritten werden sollte, und der jeweils für besonders empfindliche Materialien (gegenüber dem jeweiligen Schadstoff) (Tab. 3, Zeile IV) sowie für museale Sammlungen im Allgemeinen (Tab. 3, Zeile V) angegeben wird, und einem „Action limit“, also der Konzentration, ab der Maßnahmen zu ergreifen sind, wobei hier noch einmal zwischen „hohen Konzentrationen“ (Tab. 3, Zeile VI) und „extrem hohen Konzentrationen“ (Tab. 3, Zeile VII) differenziert wird. Nur Grzywacz (2006) und Kejser et al. (2012) nennen Richtwerte auch für flüchtige Ameisensäure, was vermutlich auf deren hohe Flüchtigkeit und damit schwierige Erfassung zurückzuführen ist. Problematisch ist bei allen genannten Grenzwerten, Richtlinien und Standards auch, dass Synergieeffekte, die bei gleichzeitiger Anwesenheit mehrerer flüchtiger Verbindungen auftreten, nicht berücksichtigt werden. Zudem müssen zur Festlegung von Standards und Grenzwerten im Vorfeld die Messmethoden, mit denen Schadstoffkonzentrationen ermittelt werden bzw. eine eingetretene Objektschädigung festgestellt wird, definiert wie auch selbst standardisiert sein, was bislang nicht der Fall ist (Grattan 2012: 56).

Tétreault (2003: 7) rät davon ab, Maßnahmen zur Verminderung von Luftinhaltsstoffen rigide Zielwerte zugrunde zu legen. Vielmehr schlägt er vor, die Pareto Regel anzuwenden, nach der 80% der luftgetragenen Verbindungen entfernt werden können, indem die signifikantesten 20%, die sogenannten „Key Pollutants“, kontrolliert werden. Ähnlich argumentiert wird auch bei Anwendung des ALARA(As Low As Reasonably Achievable)-Prinzips, das beispielsweise im Strahlenschutz Anwendung findet. Es fordert, die Belastung mit einem schädlichen oder potentiell schädlichen Einfluss so gering zu halten, wie es „mit vernünftigen Mitteln durchführbar“ ist. Diese Definition lässt leider sehr viel Spielraum, die Beurteilung, welche Mittel als „noch vernünftig“ oder als „nicht mehr vernünftig“ gelten, wird vermutlich je nach Interessenslage, zu Verfügung stehenden Mitteln und personellen Kapazitäten sehr unterschiedlich ausfallen, gerade, wenn es nicht um die menschliche Gesundheit, sondern „nur“ um den Schutz von Objekten geht und ein durch flüchtige Verbindungen verursachter Schaden an organischen Objekten wie Papier oft nicht direkt der Schadensursache zugeordnet werden kann (vgl. Kap. 1). Wie in Kap. 3.7 dargelegt, erscheint eine Festsetzung von Konzentrationsgrenzwerten auch insofern problematisch, als dass eine potentielle Schädigung von Papier durch VOCs nicht allein durch deren Konzentration, sondern auch von anderen Faktoren, besonders von den klimatischen Bedingungen maßgeblich mitbestimmt wird.

Tab. 3: In der ISO Norm 11799:2005-2006 (Zeile I), in den Standards PAS 198:2012 (Zeile II), und bei Kejser et al. (2012: 13) (Zeile III) angegebene Konzentrationsgrenzwerte, der von Grzywacz (2006) für empfindliche Materialien (Zeile IV) und für museale Sammlungen allgemein empfohlene Grenzwert (Zeile V), Konzentrationen, ab denen nach Grzywacz (2006) Maßnahmen ergriffen werden sollten („action limit“ hoch) (Zeile VI) und Konzentrationen, die als extrem hoch eingestuft werden („action limit“, extrem hoch) (Zeile VII), sowie Angaben zum NOAEL (Zeile VIII) und LOAED (Zeile XI) (unterschiedliche Quellen, zusammengetragen von Tétreault 2003) im Vergleich zu den Ergebnissen verschiedener Raumlufmessungen: arithmetischer Mittelwert (AM) aller in Innenräumen ermittelten Konzentrationen (AgBB) (Zeile X), in Museumsinnenräumen (Zeile XI), in musealen Lagerungsbehältnissen (Zeile XII) und im städtischen Außenraum ermittelte Konzentrationen (Tétreault 2003) (Zeile XIII). Alle Angaben in $\mu\text{g}/\text{m}^3$; Überschneidungen der Wertangaben resultieren aus der Auswertung unterschiedlicher Literaturangaben zur Wirkung von Luftschadstoffen auf museale Objekte. Einige Angaben waren ursprünglich in der Literatur in ppb angegeben. Sie wurden zur besseren Vergleichbarkeit in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ umgerechnet und bis auf eine Stelle hinter dem Komma gerundet.

Nr.	Referenz	Verbindung in $\mu\text{g}/\text{m}^3$						
		Schwefeldioxid	Stickoxide	Ozon	Essigsäure	Ameisensäure	Formaldehyd	Acetaldehyd
I	ISO 11799:2003 (E)	13,4–26,7	9,6–19,1	10–20	<10	-	-	-
II	PAS 198:2012	2,7	19,1	20	250	-	-	-
III	Kejser et al. 2012	$\leq 0,2$	$\leq 0,1$	≤ 1	≤ 12	≤ 6	-	-
IV	Empfohlener Grenzwert für empfindliche Materialien (Grzywacz 2006)*	<0,1–1,1	<0,01–5,0 (NO ₂)	<0,1	<12,5	<9,6	<0,1–6,2	<1–20
V	Empfohlener Grenzwert für Sammlungen im Allgemeinen (Grzywacz 2006)*	1,1–5,3	3,8–19,1 (NO ₂)	1,0–10,0	99,8–698,8	9,6–38,3	12, 5–25,0	-
VI	“Action Limit” Hoch (Grzywacz 2006)*	21,3–39,9	49,7–198,9 (NO ₂)	50,0–120,0	499,1–1198,0	38,3–230,0	20,0–150,0	-
VII	“Action Limit” Extrem hoch (Grzywacz 2006)*	39,9–151,8	<497,1 (NO ₂)	150,0–499,0	1497,4–2495,7	286,9–860,8	200,0–599,1	-
VIII	NOAEL (Tétreault 2003) (mehrere Angaben)	Zwischen x–47 und x–27000	x–1900 x–38000	2000–x x–20000	4000–x 3000–20000 x-3000	-	-	-
IX	LOAED (Tétreault 2003) (mehrere Angaben)	39 bis 6000	5 bis 7000	100	3000 5000	-	-	-
X	AM (AgBB)	-	-	-	47,2	-	-	-

XI	Museumsinnenräume (Tétreault 2003)	-	3–500	Unter 100	38–106	<0,6–28	11–70	-
XII	Lagerungsbehältnisse (Tétreault 2003)	-	20–90	-	80–3200	2–2900	50–470	-
XIII	Städt. Außenraum (Tétreault 2003)	6–400	3–500	10 – 1000	2–35	3,2–20	2–26	-

5 Die Sammlung Schinkel – Einfluss von VOCs

Auf Basis der erfolgten Literaturlauswertung wurde exemplarisch die Sammlung der Zeichnungen und Druckgraphiken des Künstlers und Architekten Karl Friedrich Schinkels (1781-1841) am Kupferstichkabinett der Staatlichen Museen zu Berlin bezüglich des VOC-Aufkommens untersucht. Der über 5000 Blätter umfassende Bestand ist die weltweit größte Sammlung der auf Papier ausgeführten Arbeiten Schinkels. Seine Auswahl für die im Folgenden dargestellten Untersuchungen basierte auf der Annahme, dass die Werke unter den bisherigen Lagerungsbedingungen erhöhten VOC-Konzentrationen bislang unbekannter Herkunft ausgesetzt waren. Die Vermutung stützte sich primär auf die Beobachtung, dass beim Öffnen der Aufbewahrungsschränke ein deutlicher, säuerlicher Geruch wahrnehmbar war, der auf die Anwesenheit flüchtiger – möglicherweise objektschädigender – Verbindungen hindeutete. Abgesehen vom auffälligen Geruch existierten aber kaum Anhaltspunkte, die eine fundierte Bewertung der Luftzusammensetzung innerhalb der Aufbewahrungsschränke bzw. eine Einschätzung des von ihr auf papierbasierte Objekte ausgehenden Risikos zugelassen hätten, zumal der menschliche Geruchssinn kein zuverlässiger Indikator zur Einschätzung der Konzentration flüchtiger Verbindungen ist (Knudsen 1999).²³ Ziel der Untersuchungen war daher, die vorliegenden Luftinhaltsstoffe zu identifizieren und zu quantifizieren, deren Wechselwirkungen mit Papier zu untersuchen, um, falls notwendig, wirksame Maßnahmen zur Senkung der VOC-Konzentrationen ergreifen zu können.

Die Sammlung Schinkel zeichnet sich bezüglich ihrer materiellen Zusammensetzung durch ihre immense Vielfalt aus und spiegelt geradezu exemplarisch die gesamte Bandbreite der im frühen 19. Jahrhundert zum Zeichnen und Malen auf Papier wie auch zum Übertragen von Zeichnungen gebräuchlichen Materialien und Techniken wieder. Im Folgenden sollen die von Schinkel verwendeten künstlerischen Materialien vorgestellt werden, um die aus ihnen resultierenden Empfindlichkeiten gegenüber VOCs einschätzen zu können. An den originalen Werken wurden aus konservatorischen Gründen bis auf eine Faserentnahme keine Materialanalysen durchgeführt. Dennoch war es möglich, anhand der kunsttechnologischen Untersuchung der Sammlung und durch die Einordnung der Werke in ihren zeitlichen und technologischen Kontext Aussagen zu ihrer materiellen Zusammensetzung zu treffen.

5.1 Die Papiere

Papierrohstoffe

Alle Papiere, die in Europa bis zur Mitte des 19. Jahrhundert hergestellt wurden, und damit auch alle Papiere, die Schinkel einsetzte, wurden aus textilen Lumpen, wie abgetragenen Kleidungsstücken, textilen Abfällen oder Ähnlichem hergestellt. Rohstoffe waren Flachs bzw. textiles Leinen und Hanf. Die Sortierung der Lumpen bestimmte die Qualität der Papiere: verschmutzte Hadern, denen auch farbige Stoffreste, Seile und Säcke mit höherem Lignin-Anteil beigemischt waren, wurden zu minderwertigen Papieren verarbeitet, sie besitzen eine gräuliche oder bräunliche Färbung und zahlreiche Einschlüsse verholzter oder farbiger Fasern. Auch die Verschmutzung des Wassers mit metallischen oder

²³ Knudsen (1999) untersuchte den Zusammenhang zwischen dem Geruchsempfinden und tatsächlich gemessener VOC-Konzentrationen. Er kommt zu dem Schluss, dass manche VOCs durch den Menschen in Konzentrationen unterhalb der messtechnischen Nachweisgrenzen wahrgenommen werden, während andere Verbindungen auch bei hohen Konzentrationen nicht bemerkt werden.

mineralischen Bestandteilen konnte die Qualität der Papiere nachteilig beeinflussen. Besonders weiße und saubere Lumpen erzeugten feine Papiere mit hohem Weißgrad und ohne Einschlüsse. Schinkel verwendete sowohl minderwertige als auch sehr hochwertige Papiere. Dabei wusste er die Qualität seiner Papiere genau einzuschätzen und setzte sie gezielt ein: viele repräsentative Architekturzeichnungen und Aquarelle sind auf feinen Vélinpapieren mit hohem Weißgrad ausgeführt, die kaum verholzte Fasern enthalten (Abb. 12 bis Abb. 14). Sie sind meist englischer Herkunft.



Abb. 12: Lavierte Federzeichnung auf hochwertigem, besonders weißem Vélinpapier (Berlin. Bauakademie. Perspektivische Ansicht von der Schlossbrücke, Inv. SM 23b.45)



Abb. 13: Detail: Schinkel nutzte die ebene Oberfläche des Vélinpapiers, um die Spiegelung der Gebäude im Wasser in gleichmäßigen, mehrstufigen Lavierungen anzulegen. Mit einem spitzen Gegenstand ritzte er nachträglich Lichter in die Wasseroberfläche (Pfeil).



Abb. 14: Detail des Papiers mit Wasserzeichen, Ansicht Streiflicht von rechts. Das Papier zeigt keine farbigen Fasereinschlüsse. Die Papiere der Firma Whatman galten zur Zeit Schinkels mit als die hochwertigsten der in Europa erhältlichen Zeichnungsträger. Die Jahreszahl im Wasserzeichen gibt einen Hinweis auf den Zeitpunkt der Fertigung und damit einen Anhaltspunkt zur Datierung des Werks.

Für flüchtige Zeichnungen und Ideenskizzen setzte der Künstler hingegen eher minderwertige Papiere aus kurz gemahlten und schlecht aufgeschlossenen Fasern bzw. Papiere mit einem hohen Anteil verholzter, das heißt, ligninhaltiger Fasern ein. Diese Papiere bezog Schinkel meist aus der Umgebung Berlins.

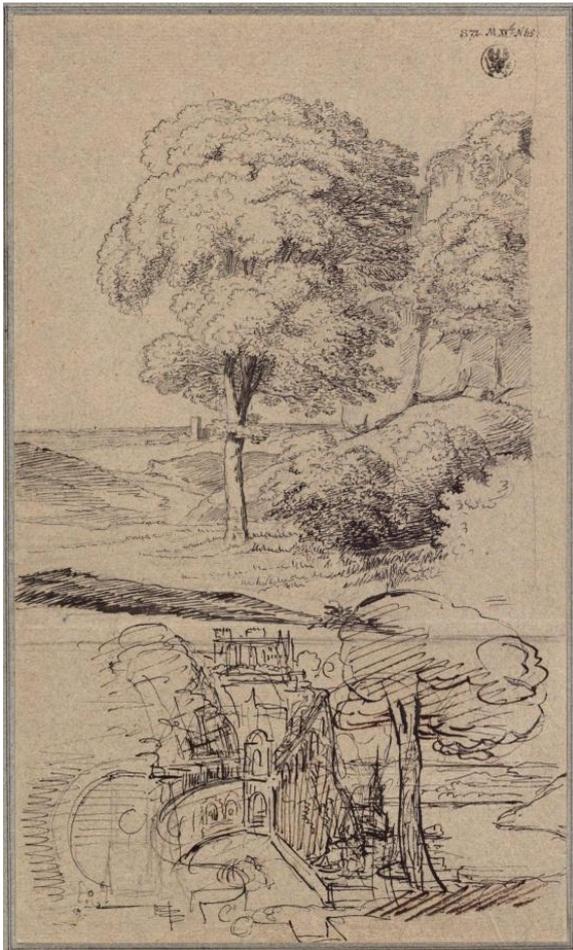


Abb. 15: Mit schwarzer Feder auf einem minderwertigen Papier ausgeführte Skizze (Landschaftsstudie & Studie zur Zeichnung "Schloss am Strom", Inv. SM 15b.65).

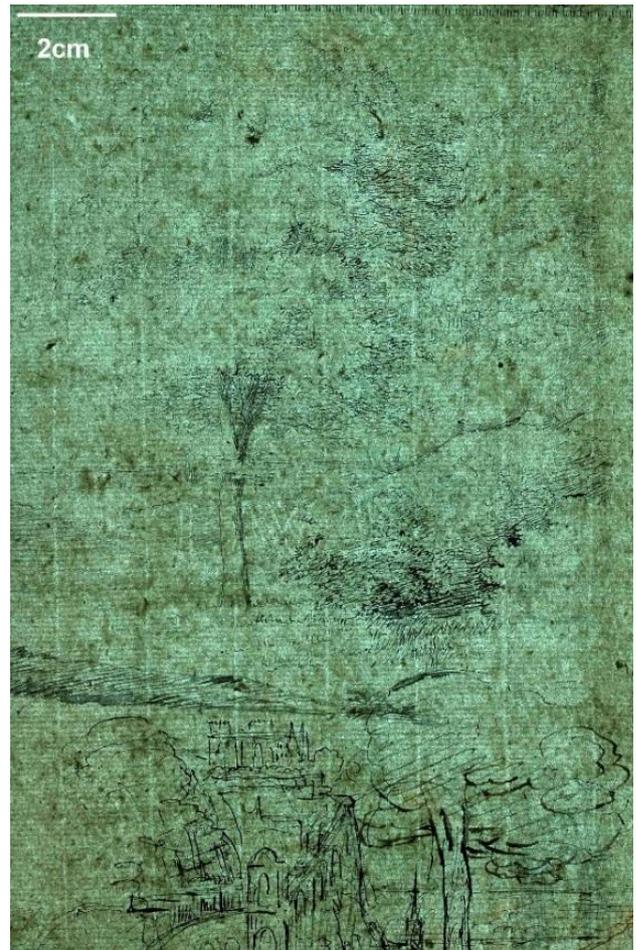


Abb. 16: Im Durchlicht erscheint das Papier wolzig, was darauf hindeutet, dass die Fasern vermutlich nur über einen kurzen Zeitraum hinweg aufgeschlossen und nur kurz gemahlen wurden. Dies spricht für ein eher minderwertiges Papier.

Papierbläuung und -färbung

Die meisten Papiere Schinkels (ca. 90%), enthalten Blaupigmente, selbst wenn sie mit bloßem Auge betrachtet kühl weiß erscheinen. Die Tönung weißer Papierprodukte durch die Zugabe von Blaupigmenten, die als „Bläuen“ bezeichnet wurde, hatte häufig nicht den Zweck, dem Papier eine sichtbar blaue Färbung zu verleihen. Vielmehr sollte der natürliche Gelbton, der durch die Verwendung verschmutzter oder vergilbter Hadern oder durch die Verunreinigung des Wassers entstand, optisch kompensiert werden. Damit erscheint das Papier dem menschlichen Auge heller und reiner, und, da zur Herstellung besonders weißer Papiere nur die besten und saubersten Hadern verwendet werden konnten, besonders hochwertig (Brückle 1993: 26). Bis zur ersten Hälfte des 18. Jahrhunderts wurden hauptsächlich blaue Farbstoffe wie Indigo und Färberwaid, oder Smalte, ein Pigment aus gemahlenem Kobaltglas, zum Bläuen oder Blaufärben von Papier verwendet (Brückle 1993: 22). Smalte war allerdings nur in relativ grober Körnung als Blaupigment einsetzbar, da es bei zunehmender Zerkleinerung durch Mahlung seine brillante Färbung verliert und vergraut. Solch grobe Pigmente sanken in der

Bütte schneller als die Papierfasern ab, was die gleichmäßige Einfärbung der Papiere erschwerte.²⁴ In einigen Papieren Schinkels konnte Smalte stereomikroskopisch identifiziert werden. Die Erfindung von Preußisch Blau [chem. Eisen(III)-hexacyanoferrat(II)], einem besonders feinem Pigment mit hohem Färbevermögen (Eastaugh et al. 2005: 308), erlaubte im frühen 18. Jahrhundert eine völlig gleichmäßige Eintönung des Papiers ohne sichtbare Pigmentkörner. Die meisten Papiere Schinkels enthalten extrem feine, erst unter 100-facher mikroskopischer Vergrößerung als Konglomerationen sichtbare Pigmenteinschlüsse (Abb. 17), die, zusammen mit zeitgenössischen Primärquellen zur Papierfärbung (Geheimes Staatsarchiv SMB, HSTA Rep 120 D IX Nr.3 Bd.1), vermuten lassen, dass es sich um Preußisch Blau handelt.

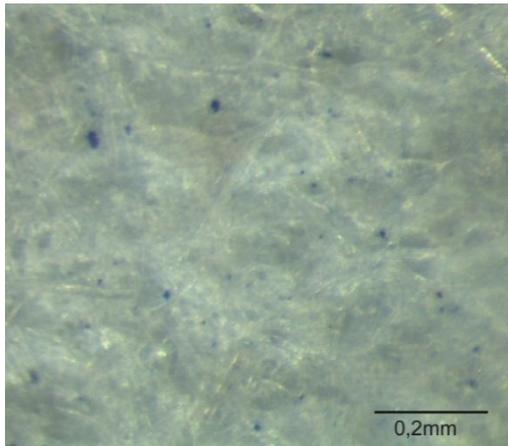


Abb. 17: Stereomikroskopische Aufnahme von im Papier eingeschlossenen Blaupigmenten. Die Feinheit der Pigmente, die erst bei einer 100-fachen mikroskopischen Vergrößerung als Konglomerationen sichtbaren Pigmenteinschlüsse sowie ihr amorphes Erscheinungsbild lassen vermuten, dass es sich um Preußisch Blau handelt.



Abb. 18: Blau gefärbtes Papier Schinkels (Potsdam-Sanssouci. Schloss Charlottenhof, Römische Bäder. Entwurf zum Maschinenmeisterhaus. Inv. SM 34.20)



Abb. 19: Blaupigmente, die im 19. Jahrhundert zur Färbung von Papier eingesetzt wurden (von links nach rechts): Indigo, Smalte und Preußisch Blau.

Darüber hinaus setzte Schinkel auch sogenannte Naturpapiere ein, die nicht durch die Zugabe von Pigmenten zum Faserbrei, sondern durch die Verarbeitung bereits farbiger, häufig mit Indigo blau gefärbter Textilien hergestellt wurden (Brückle 1993) (Abb. 20 und Abb. 21).

²⁴ In England waren daher ab 1800 fast alle Bütten mit Rührmaschinen am Boden ausgestattet, die das Absinken der Pigmente wie auch des Faserstoffs verhindern und die gleichmäßige Einfärbung des Papiers gewährleisten sollten (Weiß 1983: 236)

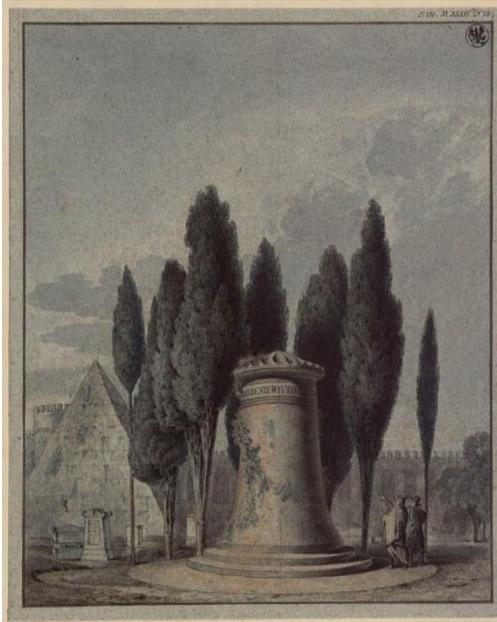


Abb. 20: Aquarellierte Federzeichnung über einer Vorzeichnung mit Graphitstift auf blauem Naturpapier (Friedhof mit antikisierenden Rundturm und Grabdenkmälern, Inv. SM 36b.78).



Abb. 21: Stereomikroskopische Aufnahme des Naturpapiers; die einzelnen, blau gefärbten Textilfasern sind deutlich zu erkennen.

Papierleimung

Im frühen 19. Jahrhundert existierten in Preußen noch keine Papiere, die dezidiert zum Zeichnen hergestellt wurden (Krill 2002: 114). Aus diesem Grund bediente sich Schinkel zunächst holländischer und preußischer Schreibpapiere, deren Oberfläche mit tierischem Leim, einer Art ungereinigter Gelatine, versehen war, der verhindern sollte, dass die zum Schreiben wie zum Zeichnen gleichermaßen eingesetzten Tinten und Tuschen auf ihnen nicht wie auf Löschpapier ausliefen (Kolbe 2000: 14). Dem Leim wurde zur besseren Verarbeitung meist Alaun in Form von Kaliumaluminiumsulfat ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$) zugesetzt (Brückle 1992: 202). Auch die neuen²⁵, von Schinkel später bevorzugten, englischen Zeichenpapiere der Papiermühlen J. Whatman, Ruse & Turner und John Budgen zeichneten sich durch ihre starke Oberflächenleimung aus.

Transparente Trägermaterialien zur Übertragung von Zeichnungen

Neben den regulären Zeichen- bzw. Schreibpapieren nutzte Schinkel unterschiedliche transparente Trägermaterialien, um Zeichnungen zu übertragen und zu vervielfältigen. Da zu Beginn des 19. Jahrhunderts noch keine Transparentpapiere existierten, behalf sich der Künstler damit, Papiere in trocknenden Ölen oder gelösten Harzen zu tränken, um die Luftzwischenräume zwischen den Papierfasern aufzufüllen, was deren Lichtbrechung verändert und die Papiere durchscheinend macht (Homburger und Korbel 1999: 26; Abb. 22). Um 1820 entstanden in Frankreich, vermutlich bei Montgolfier in Annonay Transparentpapiere, die durch quetschende Mahlung der Fasern erzeugt wurden (Homburger 2010). Das neue Mahlverfahren hatte den Zweck, die Fasern so stark zu fibrillieren und flexibilisieren,

²⁵ Um 1800 wurden in England explizit als „drawing papers“ bezeichnete Sorten mit einer starken Oberflächenleimung hergestellt, die allerdings zunächst für die Aquarellmalerei bestimmt waren (Krill 2002: 114).

dass sie sich bei Blattformung eng aneinander legen und somit die Luftzwischenräume im Papier eliminiert (statt mit Ölen oder Harzen aufgefüllt) werden. Schinkel verwendete diese Transparentpapiere erst in späteren Jahren, wobei es sich noch um eine Mischform aus imprägnierten, sehr dünnen und durch quetschende Mahlung erzeugten Vélinpapieren zu handeln scheint. Darüber hinaus goss Schinkel auch tierischen, gelatineähnlichen Leim zu einem Film aus, um einen durchsichtigen Zeichenträger zu erzeugen (Abb. 23).



Abb. 22: Detail einer auf imprägniertem Papier ausgeführten Federzeichnung (Erinnerung an Dresden; Inv. SM 15b.103)



Abb. 23: Auf einem Gelatinefilm ausgeführte Federzeichnung (Entwurf zu einem Schweizerhaus; Inv. SM 41a.36). Zur Veranschaulichung des transparenten Zeichenträgers wurde unter die linke Hälfte des Blattes ein blaugrauer Karton untergelegt.

Empfindlichkeit der Papiere Schinkels gegenüber VOCs

Die in der Literatur vorliegenden Erkenntnisse zu möglichen Wechselwirkungen zwischen Papier und VOCs wurden in Kapitel 3.5 beschrieben. Demnach hat die Anwesenheit organischer Säuren einen möglichen negativen Effekt auf Papier. Daneben könnte auch von Aldehyden bei gleichzeitiger Anwesenheit von Oxidationsmitteln ein Risiko ausgehen. Der Anteil der im Papier enthaltenen Hemicellulosen und des Lignins könnte zudem dessen Reaktionsfreudigkeit gegenüber VOCs beeinflussen. Der Anteil der Hemicellulosen ist in Hadernpapieren aus Flachs und Hanf mit ca. 20% relativ hoch, wenn auch geringer als in Holzschliffpapieren. Der Anteil des Lignins ist in Hadernpapier mit ca. 2%–6% wesentlich geringer ist als in Holzschliffpapier (Klemm et al. 2002).

Empfindlichkeit der Blaupigmente gegenüber VOCs

Smalte, Preußisch Blau und Indigo gelten als unempfindlich gegenüber Säuren (Schramm, Hering 1988), eine Schädigung durch saure organische Luftinhaltsstoffe ist daher nicht zu erwarten. Indigo verblasst in Anwesenheit von Ozon (Whitmore et al. 1987) und gilt auch in Verbindung mit Stickstoffdioxid als reaktiv (Whitmore und Cass 1989). Weiterhin ist Indigo empfindlich gegenüber Alkalien (Schramm, Hering 1988: 59). Auch Preußisch Blau weist eine geringe Alkalienbeständigkeit auf und kann sich im Kontakt mit alkalischen Materialien, besonders in Verbindung mit starken Klimaschwankungen, verfärben (Price 2010: 232; Damm 2005). Allerdings ist Calciumcarbonat kaum wasserlöslich, was eine Übertragung der alkalischen Reserve eines Hüllpapiers selbst bei hoher relativer Feuchte auf das Objekt erschwert. Held et al. (2011) untersuchten die Wirkung saurer, neutraler sowie alkalisch angereicherter Papiere auf Cyanotypien, bei denen die Pigmente als Schicht auf der Oberfläche aufliegen und die daher besonders empfindlich im Kontakt mit alkalischen Hüllmaterialien sind. Sie

stellten fest, dass sowohl alkalische als auch neutrale Papiere zur Verfärbung einiger, besonders empfindlicher Cyanotypen führten. Nur saure Papiere konnten eine Farbveränderung der Objekte verhindern. Diese Ergebnisse sind zwar nicht direkt im Hinblick auf VOCs relevant, müssen aber bei der Wahl der Hüllmaterialien für die Sammlung Schinkel berücksichtigt werden, da diese üblicherweise alkalisch angereichert sind und mit den gebläuten Papieren Schinkels in direkten Kontakt kommen würden. Allerdings liegen die Farbstoffe bei den Papieren Schinkels nicht, wie bei Cyanotypen, als Pigmentauftrag auf der Papieroberfläche, sondern sind zwischen den Papierfasen eingebettet und zusätzlich durch eine Oberflächenleimung aus Gelatine geschützt, was deren Empfindlichkeit gegenüber alkalischen Kontaktmaterialien vermutlich deutlich vermindert. Weiterhin ist bei einer zukünftigen Lagerung im Magazin des Kupferstichkabinetts nicht mit drastischen Klimaschwankungen zu rechnen, sodass das Risiko einer Entfärbung durch eine Übertragung alkalischer Komponenten aus den Hüllpapieren eher gering erscheint.

Empfindlichkeit bzw. mögliche Schutzwirkung der Gelatine gegenüber VOCs

Gelatine kann als Ampholyt fungieren, das heißt als Verbindung, die sowohl negativ als auch positiv geladene funktionelle Gruppen besitzen kann (Mortimer 1996: 326). Als negativ geladene Gruppen liegen Carboxylgruppen, als positiv geladene Gruppen Aminogruppen an Haupt- und Seitengruppen der Aminosäuren vor. Die Ladung von Gelatine ist abhängig vom pH-Wert. In saurer Lösung ist die Gelatine positiv geladen und reagiert als Kation. In alkalischer Lösung ist sie dagegen negativ geladen und verhält sich als Anion. Am sogenannten Isoelektrischen Punkt (IEP) bilden sich Zwitterionen. Sowohl positiv geladene Aminogruppen ($=\text{NH}_3^+$), als auch negativ geladene Carboxylgruppen ($=\text{COO}^-$) sind anwesend (Kolbe 2001: 46) (siehe Abb. 24).

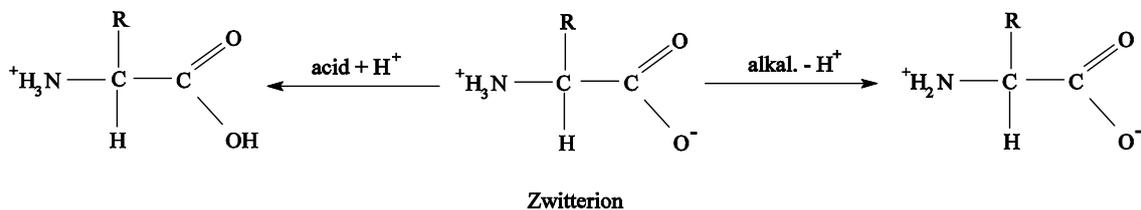


Abb. 24: Gelatine als Ampholyt (Timár-Balászy 1995: 51): In saurer Lösung liegen positiv geladene Aminogruppen vor; am Isoelektrischen Punkt (IEP) sind sowohl positiv geladene Aminogruppen als auch negativ geladene Carboxylgruppen vorhanden; im alkalischen Milieu liegen negativ geladene Carboxylgruppen vor.

Aufgrund ihres amphoteren Charakters ist Gelatine in der Lage, physikalische Wechselwirkungen zu Substanzen entgegengesetzter ionischer Ladung einzugehen. Damit könnte sie möglicherweise als Barrierschicht fungieren, die das Eindringen von VOCs in das Papier verhindert: im sauren Milieu, (das aufgrund der Zugabe von Alaun zur Gelatine vermutlich vorliegt) ist sie positiv geladen, was eine Anlagerung (ebenfalls positiv geladener) Säuren behindern könnte. Im alkalischen Milieu wäre sie negativ geladen und könnte saure flüchtige Verbindungen binden und sie somit Reaktionsmechanismen mit der Cellulose entziehen. Formaldehyd wird zur Härtung von Gelatine eingesetzt, es wäre möglich, dass in Anwesenheit flüchtigen Formaldehyds Vernetzungsreaktionen stattfinden und eine Versprödung der Gelatine verursachen könnten. Dies ist bei der dünnen Gelatineschicht auf dem Papier für dessen mechanische Eigenschaften zwar vermutlich wenig relevant, könnte aber die Brüchigkeit der aus reiner Gelatine bestehenden, transparenten Blätter, die Schinkel zur Übertragung von Zeichnungen nutzte, erhöhen.

Empfindlichkeit der transparenten Papiere zur Übertragung von Zeichnungen gegenüber VOCs

Zur Wirkung von VOCs auf Leinöl und Harze ist nach Kenntnis der Autorin nichts bekannt. Es ist zu vermuten, dass deren Einfluss auf imprägnierte Papiere in Anbetracht anderer konservatorischer Probleme, wie deren geringer Flexibilität infolge der Vernetzung des Leinöls und der starken Vergilbung zu vernachlässigen ist. Die starke Fibrillierung der Fasern bei durch eine schmierige Mahlung erzeugten Transparentpapieren erhöht den Anteil der Cellulose- und Hemicellulosenfragmente, und damit vermutlich auch den der reduzierenden Endgruppen und anderer funktioneller Positionen, die für Reaktionen mit VOCs zur Verfügung stehen könnten. Daher könnten durch schmierige Mahlung erzeugte Papiere besonders empfindlich gegenüber einem Abbau in Verbindung mit VOCs sein.

Erhaltungszustand der Papiere

Die Papiere der Sammlung Schinkel sind nach dem ersten optischen und haptischen Eindruck in einem recht guten Erhaltungszustand. Zwar zeigen viele Papiere eine leichte Verbräunung, die jedoch nicht über das für historische Papiere übliche Maß hinausgeht. Ob sie auf einen natürlichen Alterungsprozess zurückzuführen ist, durch die erhöhte Konzentration schädigender VOCs oder Außenluftschadstoffe, oder aber durch andere ungünstige Faktoren, wie Klimaschwankungen oder Lichteinwirkung verursacht wurde, ist nicht eindeutig festzustellen. Viele Blätter, besonders die hochwertigen englischen Papiere²⁶ sind auffällig gut erhalten, zeigen einen hohen Weißgrad und sehr gute mechanische Eigenschaften. Eine stärkere Schädigung, die sich in Form einer fleckigen Verbräunung wie auch einer erhöhten Brüchigkeit äußert, zeigt hauptsächlich eine Papiersorte, die in der niederrheinischen Mühle „Andreas David Vorsters und Söhne“ hergestellt wurde und die Schinkel nach 1815 häufig einsetzte. Es handelt sich um Vélinpapiere im Folio-Format mit dem Wasserzeichen eines preußischen Adlers und dem Gegenzeichen mit dem Schriftzug: „ADV&S“ (Abb. 25).

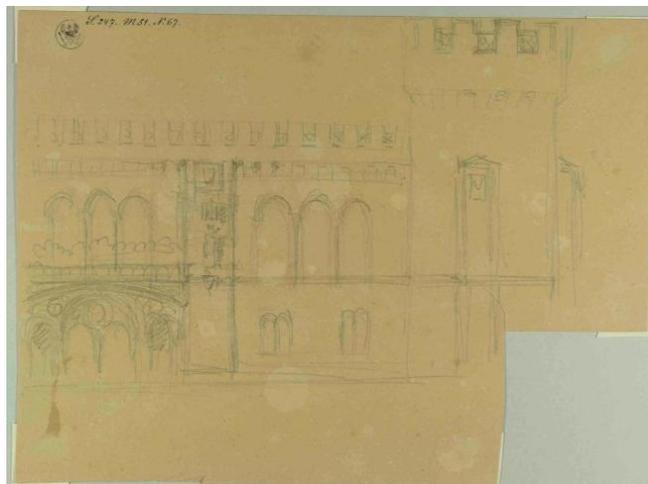


Abb. 25: Fleckig verbräuntes Papier der Papiermühle Andreas David Vorsters und Söhne (Krakau. Entwurf zum Umbau des Schlosses Zawada. Inv. SM 51.67)

Da all diese Papiere von demselben Hersteller stammen und es sich nur um eine dezidierte Papiersorte dieses Herstellers handelt, scheint die Schädigung eher papierimmanent als durch VOCs verursacht zu sein. Vermutet wurde zunächst eine frühe Chlor- bzw. Hypochloritbleiche, da Primärquellen (HA I Rep 120 D VIII Fach 1 Nr. 26, Weber 1825) belegen, dass Papiermühlen am Niederrhein bereits

²⁶ Das betrifft besonders die Papiere der Mühlen Whatman, John Budgen und Ruse & Turners.

früh mit der Chlorbleichverfahren experimentierten. In der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) konnte jedoch kein Chlor nachgewiesen werden. Der Nachweis von Kalium, Aluminium und Schwefel bestätigt aber die Anwesenheit von Alaun (Abb. 26).

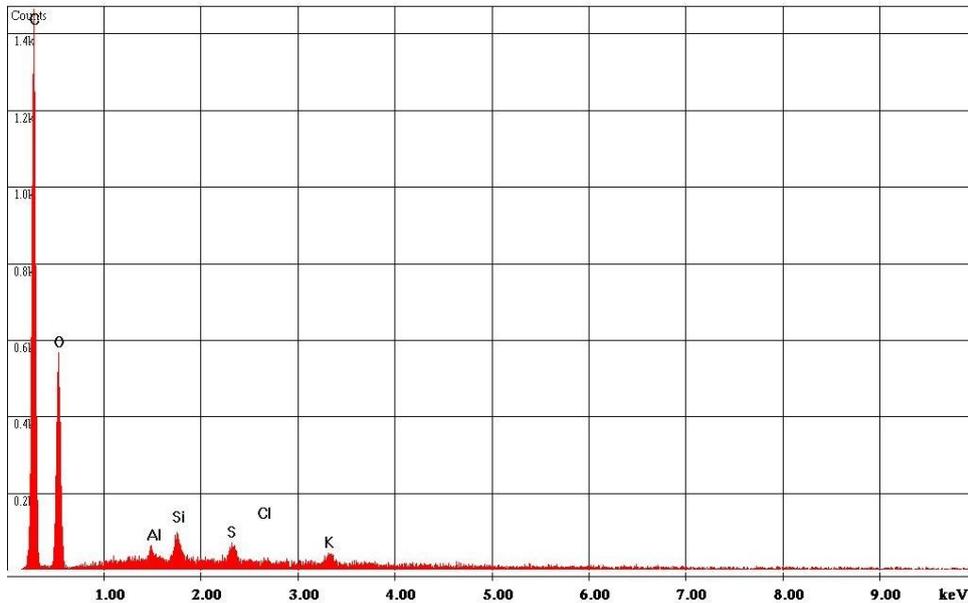


Abb. 26: Die RFA-Analysen zeigen, dass Alaun (K, Al, S) im Papier enthalten ist, das bei der Herstellung oder Verarbeitung des Papiers zum Einsatz kam. Die Anwesenheit von Chlor konnte dagegen nicht bestätigt werden (Energie in keV, Intensität in cps) (Analytik: Eva Hummert, Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart, und Gerhard Banik, Wien).

5.2 Die Zeichenmaterialien

Ebenso vielfältig wie die Papiere sind auch die von Schinkel eingesetzten Zeichen- und Malmaterialien, die im Folgenden vorgestellt werden.

Trockene Zeichenmedien

Ein großer Anteil der Zeichnungen Schinkels ist mit Graphitstift ausgeführt. Der Überbegriff *Graphitstift* umschreibt sowohl das, aus mineralischem Graphit zugesägte Zeicheninstrument wie auch den als Bleistift bekannten Stift, dessen Mine aus gemahlenem Graphit und gebrannter Tonerde besteht und der in unterschiedlichen Härtegraden hergestellt werden kann (Petroski 1995: 70). Der Bleistift wurde 1790 durch Joseph Hardtmuth und unabhängig davon 1795 durch Nicolas-Jacques Conté erfunden, es ist daher wahrscheinlich, dass Schinkel ihn bereits kannte und einsetzte. Da eine rein visuelle Unterscheidung beider Zeicheninstrumente nicht möglich ist, wird im Folgenden der Überbegriff *Graphitstift* verwendet.

Darüber hinaus existieren einige wenige, mit Zeichenkohle und mit Steinkreide gezeichnete Arbeiten. Bei *Steinkreide* handelt es sich um natürlich vorkommenden, bergmännisch gewonnenen Tonschiefer (Dietz 2007: 40). Den färbenden Bestandteil bildet Kohlenstoff, dessen Anteil bis zu 30% betragen kann. Charakteristisch ist weiterhin ein hoher Aluminiumsilikatanteil (Schramm und Hering 1988: 71).

Ausgangsmaterial für *Zeichenkohle* sind Hölzer oder Zweige, die unter Luftausschluss erhitzt werden, sodass das Material verkohlt, aber nicht vollständig verbrennt (Dietz 2007: 40).

Zur Übertragung von Zeichnungen schraffierte Schinkel die Rückseite der Papiere manchmal ganzflächig mit Rötelpaste, um die Linien der eigentlichen Zeichnung mit einer Reißnadel noch einmal nachzufahren, sodass sich der Rötel auf ein untergelegtes Blatt (oder eine Druckplatte oder einen Druckstein) übertrug. Der natürlich vorkommende Rötelpaste ist ein Gemisch aus wasserfreiem Eisenoxid (hauptsächlich Hämatit), Aluminiumsilikaten (Ton) und Quarz (Bartl et al. 2005: 698). Der Eisenoxidgehalt kann bis zu 32% betragen.



Abb. 27: Detail einer Bleistiftzeichnung, die über einer durch Rötelpaste übertragenen Zeichnung ausgeführt wurde (Entwurf für eine Saaldekoration mit Statuen in den Ecken, Inv. SM 20b.82). Besonders im Faltenwurf sind die roten Linien zu erkennen (Pfeile).

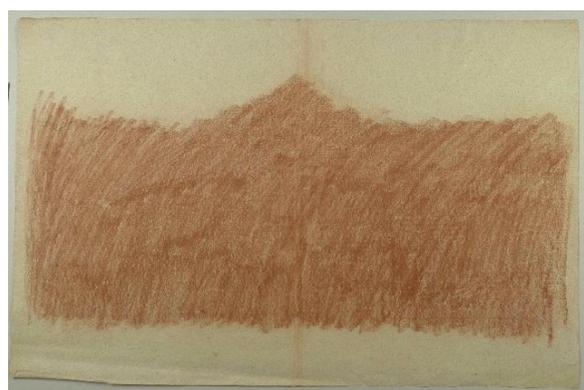


Abb. 28: Mit Rötelpaste schraffierte Rückseite einer Bleistiftzeichnung (Berlin. Entwurf zum Umbau eines Palais an der Wilhelmstraße(?); Inv. SM A 60).

Flüssige Zeichenmedien – Tinten und Tuschen

Neben den Graphitstiftzeichnungen bilden die (teils lavierten) Federzeichnungen, die häufig über einer Vorzeichnung mit Graphitstift ausgeführt sind, einen weiteren großen Anteil der Sammlung. Sie sind meist in Rußtusche oder Eisengallustinte gehalten. Rußtusche bestand ursprünglich aus feinen Rußpartikeln, die zusammen mit wässrigem Bindemittel angerieben und anschließend zu Stäben oder Kuchen gepresst wurden. Vor ihrer Verwendung musste sie mit Wasser wieder angelöst werden. Um 1790 wurden erstmals auch flüssige, in Gläsern abgefüllte, mit Schellack gebundene Zeichentuschen zum Verkauf angeboten (Price 2010: 31). Die frühen Tuschezeichnungen Schinkels sind nie tief-schwarz, sondern besitzen immer einen eher matten Grauton, dessen Intensität variiert. Dies spricht für die Verwendung einer noch trocken gepressten, in unterschiedlichen Verdünnungsgraden angeriebenen Tusche. In späteren Jahren scheint Schinkel auch auf bereits fertig präparierte, flüssige Tusche zurückgegriffen zu haben: gerade die architektonischen Entwürfe zeichnen sich oft durch tief-schwarze, glänzende Linien aus. Die Tusche muss also unverdünnt eingesetzt worden sein, der Glanz spricht für eine Verwendung von Schellack als Bindemittel, der nicht allein die Funktion hatte, die Rußpartikel auf dem Zeichengrund zu fixieren, sondern auch ihrem Absinken in der Flüssigkeit vorzubeugen.

Die zweite, von Schinkel bevorzugte Zeichenflüssigkeit ist die Eisengallustinte. Sie besteht aus Galläpfeln, Eisen(II)sulfat, Wasser und Gummi Arabicum als Hauptbestandteilen, und wurde zu Beginn des 19. Jahrhundert allgemein als preiswerte Schreib- wie auch Zeichenflüssigkeit eingesetzt. Wie viele andere Künstler setzte Schinkel Eisengallustinte nur für lineare Federzeichnungen ein, während er flächige Pinselzeichnungen und Lavierungen grundsätzlich mit Rußtusche ausführte. Dies ist technisch nachvollziehbar, da die Tinte bei Auftrag auf das Papier einen hellen, blaugrauen Farbton besitzt, der sich dann erst innerhalb weniger Minuten zu einem intensiven Schwarz oder Blau-Schwarz verfärbt. Für die Anlage mehrtoniger, fein abgestufter Lavierungen ist Eisengallustinte daher kaum geeignet, da es schwierig ist, die Intensität des Grautons im Voraus abzuschätzen. Im Verlauf einer längeren Alterung nimmt die Eisengallustinte einen warmen Brauntönen an. Dies könnte erklären, warum Schinkel sich auch dagegen entschied, mit diesem Material angelegte Federzeichnungen nachträglich mit Rußtusche zu lavieren: die Farbtöne beider Zeichenflüssigkeiten würden zu Beginn noch harmonisieren, die Eisengallustinte würde jedoch nach einer alterungsbedingten Braunfärbung stark von der Farbe der Rußtusche abweichen (Abb. 29). Eisengallustinte wurde von Schinkel zunächst gleichermaßen zum Zeichnen wie auch zum Schreiben verwendet. Im Verlauf des 19. Jahrhunderts setzte sich zunehmend die Rußtusche als bevorzugte Zeichenflüssigkeit durch, wohingegen Eisengallustinte vermehrt nur noch als Schreibtinte zum Einsatz kam. Diese Tendenz zeigt sich auch bei Schinkel, der spätere Architekturentwürfe grundsätzlich mit Rußtusche ausführte, während er zum Beschriften und Signieren derselben Zeichnungen wie auch für flüchtige Skizzen weiterhin die Eisengallustinte einsetzte. Dies könnte damit zusammenhängen, dass Schinkel für Architekturzeichnungen metallene Ziehfedern und Stahlfedern verwendete, die in Verbindung mit der säurehaltigen Eisengallustinte zum Rosten neigen, während er zum Schreiben und für flüchtige Skizzen noch die preiswerte und flexiblere Kielfeder einsetzte, die durch die Säure nicht beschädigt wird.

Malmedien – Aquarell- und Gouachefarben

Entwürfe für Bühnenbilder und Dioramen führte Schinkel meist mit Gouachefarben, oft in Kombination mit Eisengallustinte aus. Daneben existieren zahlreiche, eigenständige Aquarelle sowie mit Aquarellfarben kolorierte Architekturentwürfe. Die Pigmente der Gouache- und Aquarellfarben wurden im Rahmen der Arbeit nicht bestimmt.

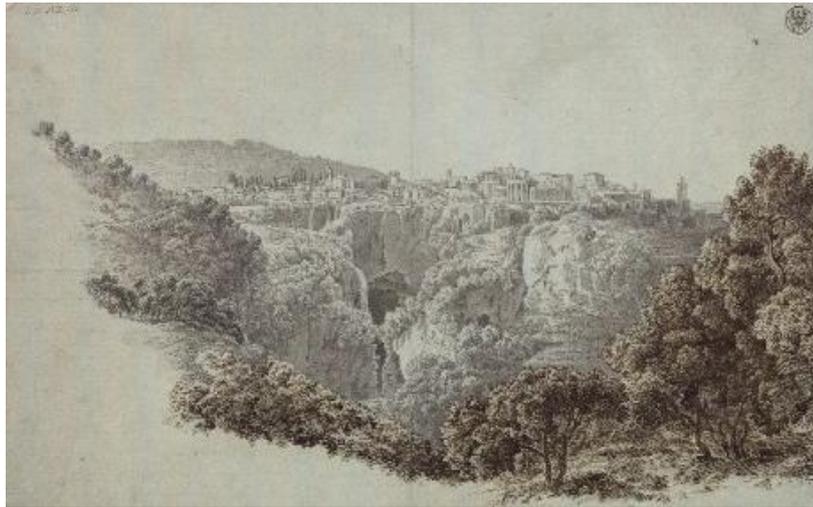


Abb. 29: Lavierte Federzeichnung, die das unterschiedliche Alterungsverhalten der beiden von Schinkel bevorzugten Zeichenflüssigkeiten verdeutlicht: der Vordergrund ist mit Eisengallustinte ausgeführt, die zunächst grau war, und im Verlauf der Alterung braun wurde. Der Hintergrund ist hingegen mit grauer Rußtusche gezeichnet und laviert (Blick vom Monte Catillo nach Westen über das Tal des Anio hinweg auf Tivoli. Inv. SM 10.31).

Empfindlichkeit der Zeichen- und Malmedien gegenüber VOCs

Dem Graphitstift, der schwarzen Kreide, der Zeichenkohle wie auch der Rußtusche ist gemein, dass sie ganz oder zu einem überwiegenden Anteil aus Kohlenstoff bestehen. Von kohlenstoffbasierten Zeichenmedien ist eine hohe Stabilität gegenüber VOCs zu erwarten (Schramm, Hering 1988: 71). Auch die Rötelkreide auf Basis von Eisenoxid und Tonerde ist vermutlich unempfindlich gegenüber VOCs. Ein wesentlich höheres Risiko geht bei trocken zeichnenden Stiften wie Kreide, Kohle und Rötel, die kein oder einen nur geringen Anteil an Bindemittel enthalten, von mechanischen Beeinträchtigungen wie einem Oberflächenabrieb aus, der durch eine unsachgerechte Lagerung oder Handhabung verursacht werden kann (siehe Kap. 8).

Eisengallustinte kann unter bestimmten Voraussetzungen wie ungünstigen Klimabedingungen oder einer unausgewogenen Zusammensetzung der Tinte die Alterung des Papiers beschleunigen, was die VOC-Emission aus dem geschädigten Papier erhöht und die Zusammensetzung der emittierten Stoffe beeinflusst: Havermans (1999) untersuchte die VOC-Emissionen von mit Eisengallustinte beschriebenen Papieren im Vergleich zu Referenzpapieren derselben Zusammensetzung ohne Eisengallustinauftrag. Er stellte fest, dass erstere eine größere Bandbreite an VOCs in im Verhältnis höheren Konzentrationen emittierten als die Referenzpapiere. Auffällig war die Emission von Ameisensäure und Furfural, daneben wurde auch Essigsäure und Furan emittiert. Die Emission von Furfural deutet nach Havermans auf den oxidativen Abbau des Papiers hin. Das Referenzpapier ohne Beschriftung setzte hingegen (im Verhältnis zu Furfural) mehr Ameisensäure frei, was auf einen säurehydrolytischen Papierabbau hindeutet (Havermans 1999). Strlič et al. (2010) ermittelten aus mit Eisengallustinte beschriebenen Papieren geringere VOC-Emissionen als aus dem gleichen Papier ohne Tintenbeschriftung. Dennoch war der negative Effekt des tintenbeschriebenen Papiers auf die umliegenden, nicht beschriebenen Bereiche stärker als der eines nicht beschriebenen Papiers. Die Autoren wiesen die Emission reaktiver Sauerstoffverbindungen aus tintenbeschriebenen Papieren nach. Diese verursachten die Zersetzung von VOCs in der Papierumgebung (was die geringere Konzentration von VOCs über eisengallustintenbeschriebenen Papieren erklärt) wie auch den verstärkten Papierabbau.

Die Schädigung von in Aquarell- und Gouachefarben enthaltenen Pigmenten und Farblacken durch gasförmige Verbindungen wurde hauptsächlich in Bezug auf anorganische Außenluftschadstoffe untersucht. Zahlreiche Farbmittel reagieren mit oxidierenden Schadstoffen, besonders Ozon, und werden in farblose oder blassere Reaktionsprodukte umgewandelt (Whitmore et al. 1987, Whitmore und Cass 1989, Grosjean et al. 1988). Stickstoffdioxid kann ebenfalls zum Verblassen von Farbmitteln oder zur Bildung von Nitro- und Nitrosogruppen führen, die wiederum die Tendenz der Reaktionsprodukte zum Vergilben erhöhen (Schieweck 2006: 97). Farbstoffe und Farblacke sind allgemein reaktionsfreudiger und damit empfindlicher gegenüber Schadstoffen als Pigmente. Die Empfindlichkeit der meisten Farbmittel gegenüber VOCs ist vermutlich geringer als gegenüber anorganischen Schadstoffen, hierzu existieren bislang keine Untersuchungen. An den Gouachen und gehöhten Zeichnungen Schinkels ist auffällig häufig die Verschwärzung von Bleiweißaufträgen [basisches Bleicarbonat, $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$] zu beobachten (Abb. 30). Sie lässt auf ein erhöhtes Aufkommen reduzierender Schwefelverbindungen (H_2S) schließen, wobei Emissionsquellen proteinhaltige Materialien, beispielsweise die Gelatineleimung der historischen Papiere oder das Leder der Zeichnungsmappen (s.u.) sein können, die während der Alterung Sulfidverbindungen freisetzen²⁷. Nach Einschätzung von Menzel (2010) sind Bleicarbonate extrem empfindlich gegenüber chemischen Veränderungen in Anwesenheit reduzierender Schwefelverbindungen, so dass bereits geringe Mengen die Verschwärzung von Bleiweiß auslösen können.



Abb. 30: Gouache Schinkels mit deutlichen Bleiweißverschwärzungen im Bereich des Himmels (Schloss Orianda auf der Krim. Moskowitischer Entwurf, Ansicht, Inv. SM 35a.12).

²⁷ Oxidierende Schwefelverbindungen wie Schwefeldioxid lösen dagegen keine Bleiweißverschwärzung aus.

5.3 Die Lagerungsmaterialien als mögliche Emissionsquellen

Die bis 2012 bestehende Form der Aufbewahrung der Sammlung Schinkel am Kupferstichkabinett stammte zu einem großen Teil aus der Gründungsphase des Schinkelmuseums in der Bauakademie ab 1843. Damals waren die auf Papier ausgeführten Werke von einem Buchbinder namens Pietzker auf farbige Untersatzkartons montiert und stapelweise in Zeichnungsmappen verwahrt worden (Akte des Geheimen Staatsarchivs SMB HStA Rep 76 Vb X Nr.11, Bd.1).

Untersatzkartons

Die auf Untersatzkartons montierten Zeichnungen und Druckgraphiken machen auch heute noch den größten Anteil der weiter gewachsenen Sammlung aus, nämlich 86%, wobei ca. 66% ganzflächig kaschiert, ca. 13% an einer Kante durch einen Gewebefälzel montiert und eine kleinere Anzahl an drei oder mehr Punkten aufgeklebt sind (Abb. 32). Ca. 14% der Blätter, besonders großformatige oder später zur Sammlung hinzugekommene Arbeiten sind nicht auf Untersatzkartons montiert, sondern liegen lose vor.



Abb. 31: Montierung der Werke auf farbigen Untersatzkartons, gestapelte Unterbringung in einer Zeichenmappe.

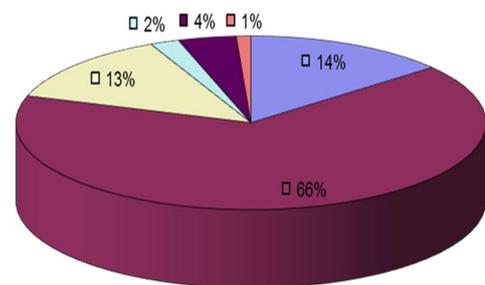


Abb. 32: Prozentualer Anteil der in der Sammlung Schinkel vorkommenden Montierungsarten:

- nicht kaschiert (14%)
- ganzflächig kaschiert (66%)
- einseitig mit Gewebefälzeln montiert (13%)
- an drei Eckpunkten aufgeklebt (2%)
- an vier Eckpunkten aufgeklebt (4%)
- an mehr als vier Punkten entlang der Blattkanten aufgeklebt (1%)

Die Untersatzkartons bestehen aus mindestens zwei aufeinander kaschierten dicken Papierschichten, wobei die Unterseite aus ungefärbtem Vélinpapier, die Oberseite aus gefärbtem, meist blauem oder braunem, geripptem oder ungeripptem Papier besteht. Die Färbemethoden sind unterschiedlich: es existieren blaue Naturpapiere wie auch Papiere, die durch die Zugabe von Pigmenten in die Bütte vor dem Schöpfprozess gefärbt wurden.

Historische Zeichnungsmappen (ca. 1845)

Die aufgezogenen oder montierten Zeichnungen waren stapelweise in stabilen Zeichnungsmappen verwahrt, die ebenfalls aus der Gründungsphase des Schinkel Museums stammen (Abb. 33). Die historischen Zeichnungsmappen bestehen aus mehrlagigen, sehr dicken Pappen, die außen mit gefärbtem und geprägtem Moiréegewebe bezogen sind. Rücken und Ecken sind mit ungefärbtem Schafslleder verstärkt. Die Innenseite der Mappen wurde mit blau gefärbtem Vélin-Hadernpapier gegenkaschiert. Die Mappen enthalten Einschläge aus relativ dünnem Leinengewebe.

Zeichnungsmappen aus den 1970er Jahren

In den 1970er Jahren wurden zahlreiche der – vermutlich beschädigten – originalen Zeichnungsmappen durch neue Mappen ersetzt. Als Material für die neuen Mappen kamen sehr dicke und schwere, nach Phloroglucin Test holzhaltige Graupappen zum Einsatz, die mit Rohhalbleinen bezogen sind (Abb. 34). Die Rücken sind mit Leder verstärkt, die Innenseite ist mit einem ungefärbten, maschinell hergestellten, geprägten, holzhaltigen Papier kaschiert. Die Einschläge bestehen aus Karton, der außen ebenfalls mit Rohhalbleinen kaschiert wurde.



Abb. 33: Historische, um 1845 hergestellte Zeichnungsmappe zur Lagerung der Arbeiten Schinkels (Außenmaße: 106 x 80 cm)



Abb. 34: Zeichnungsmappe aus den 70er Jahren (Außenmaße: 75 x 55 cm)

Mikrochemische Analyse der Untersatzkartons und der Pappen der Zeichnungskartons

Zur genaueren Bestimmung der Materialzusammensetzung wurden jeweils an folgenden drei stellvertretend ausgewählten Untersatzkartons:

- mit einer im Stoff²⁸ blau gefärbten Vorderseite (Untersatzkarton I)
- mit einer Vorderseite aus blauem Naturpapier (Untersatzkarton II) und
- mit einer im Stoff braun gefärbten Vorderseite (Untersatzkarton III)

sowie an den

- Pappen der historischen Zeichnungsmappen von ca. 1845 und
- Pappen der Zeichnungsmappen von ca. 1970

folgende mikrochemische Tests (Spotttests) durchgeführt:

- Phloroglucin Test (Identifizierung holzhaltiger Papiere oder einzelner holzhaltiger Fasern)
- Test zum Nachweis von Aluminium-Ionen (Hinweis auf die Verwendung von Alaun)
- Iod-Kalium-Iodid Test zum Nachweis eines stärkebasierten Klebstoffs

²⁸ Der Begriff „Stofffärbung“ bezeichnet eine Färbung des Papiers durch die Zugabe von Pigmenten in die Bütte vor dem Schöpfprozess.

- Test auf Laufrichtung als Indiz für maschinenhergestelltes Papier durch Biegen der Blätter in horizontaler und vertikaler Richtung und durch Bestimmung der Faserausrichtung
- Biuret Test zum Nachweis einer Oberflächenleimung mit Proteinleim
- Bestimmung des Oberflächen-pH-Werts nach TAPPI T529
- Bestimmung des pH-Werts im Kaltextrakt nach DIN 53124:1998–08. Der pH im Kaltextrakt konnte aufgrund der erforderlichen Probenmenge an nur zwei Untersatzkartons bestimmt werden.

Die pH-Werte jedes Materials wurden jeweils dreimal ermittelt und der Durchschnitt errechnet.

Die Tests ergaben (siehe Tab. 4), dass es sich sowohl bei den gefärbten Vorderseiten als auch bei den ungefärbten Rückseiten der Untersatzkartons um Hadernpapiere handelt, die aber einen relativ hohen Anteil verholzter Fasern enthalten. Zur Kaschierung der einzelnen Lagen der Untersatzkartons wurde nach den Ergebnissen des Iod-Kalium-Iodid-Tests Stärkekleister verwendet. Die Pappen der historischen Zeichnungsmappen bestehen aus Hadernpapieren mit einem besonders hohen Anteil verholzter Fasern. Die Pappen der Zeichnungsmappen aus den 1970er Jahren sind aus holzhaltiger Pappe gefertigt. Zur Fertigung der historischen Zeichnungsmappen wurde nach Iod-Kalium-Iodid Test Stärkekleister und nach Biuret Test Proteinleim, bei den Zeichnungsmappen aus den 1970er Jahren vermutlich ein vinylacetatbasierter Klebstoff eingesetzt.

Weiterhin wurde die Anwesenheit von Aluminium-Ionen bei allen Untersatzkartons festgestellt, was auf eine Papierleimung unter Zusatz von Alaun schließen lässt. Ob es sich um eine Harz-Alaun Leimung oder um eine Gelatine-Leimung handelt, konnte aufgrund der nicht eindeutigen Ergebnisse des Biuret Tests nicht mit letzter Sicherheit ermittelt werden. Theoretisch wären um 1845 beide Verfahren denkbar²⁹. Die an den Untersatzkartons ermittelten pH-Werte lagen zwischen 3,6 und 4,1 (Oberflächen-pH), bzw. bei 4 und 4,1 (pH-Wert im Kaltextrakt). Eine Zugabe von Calciumcarbonat bei der Papierherstellung ist in Anbetracht der niedrigen pH-Werte unwahrscheinlich.

Es fiel zudem auf, dass sich der direkte Kontakt der Untersatzkartons zu den darunter liegenden, originalen Papieren der Zeichnungen negativ auf die Papieralterung ausgewirkt zu haben scheint: in den Bereichen, in denen ein lange in Position verbliebenes Zwischenlagepapier oder eine Klappe als Barriere zwischen den beiden Materialien lag, ist das Papier weniger stark verbräunt als in Bereichen, in denen der Untersatzkarton direkt auf dem Original lag. Ob die Schutzwirkung der zwischenliegenden Papiere in einer verhinderten Übertragung schädigender Stoffe im direkten Kontakt oder in einem geringeren Luftaustausch durch die höhere Dichte des Stapels besteht, ist unklar.

²⁹ Die Harz-Alaunleimung wurde zwar bereits 1798 von Moritz Friedrich Illig erfunden, fand aber erst nach 1830 vermehrt Eingang in der Papierherstellung und wurde 1840 auch in Berlin angewendet (Weiß 1983: 305). Ab 1850 setzte sich die Stoffleimung mit Harz-Alaun nach und nach durch, die Oberflächenleimung mit Gelatine wurde aber parallel weiter eingesetzt. Alaun könnte auch in anderen Herstellungsschritten, beispielsweise als Fixier- oder Fällungsmittel zum Einsatz gekommen sein (Brückle 1993).

Tab. 4: Ergebnisse der an den Untersatzkartons durchgeführten Spotttests und deren pH-Werte (Mittelwert dreier Messungen) („-“: negativ, „+“: positiv)³⁰

Probenmaterial	Phloroglucin Test	Aluminium-nachweis	Biuret Test	Iod-Kalium-Iodid (Verklebung der Papierlagen)	Laufrichtung	Oberflächen-pH	pH im Kaltextrakt
Untersatzkarton I (blau, Stofffärbung) obere Seite	– (mit Einschlüssen verholzter Fasern)	+	Nicht eindeutig	+	+	3,9 (+/- 0,4)	4,01
Untersatzkarton I untere Seite	– (mit Einschlüssen verholzter Fasern)	+	Nicht eindeutig	+	+	4,1 (+/- 0,3)	n.u.
Untersatzkarton II (blau, Naturpapier) obere Seite	– (mit Einschlüssen verholzter Fasern)	+	Nicht eindeutig		+	3,6 (+/- 0,4)	n.u.
Untersatzkarton II untere Seite	– (mit Einschlüssen verholzter Fasern)	+	Nicht eindeutig		+	3,8 (+/- 0,3)	n.u.
Untersatzkarton III (braun, Stofffärbung) obere Seite	– (mit Einschlüssen verholzter Fasern)	+	Nicht eindeutig	+	+	3,6 (+/- 0,3)	4,12
Untersatzkarton III untere Seite	– (mit Einschlüssen verholzter Fasern)	+	Nicht eindeutig	+	+	3,8 (+/- 0,4)	n.u.
Pappe der Zeichnungsmappen (ca. 1845)	– (mit Einschlüssen verholzter Fasern)	n.u.	+	+	n.u.	n.u.	n.u.
Pappe der Zeichnungsmappen (1970er Jahre)	+	n.u.	-	n.u.	+	n.u.	n.u.

³⁰ Durchführung des Iod-Kalium-Iodid-Tests und des Biuret Test: Nora Velensek, Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart; n.u.= nicht untersucht

Passepartourierte Blätter

Konservatorisch besonders gefährdete sowie kunst- und architekturhistorisch besonders bedeutende Blätter waren, meist im Zuge von Ausstellungen, passepartouriert und in Solanderboxen umgelagert worden. Hierzu zählen beispielweise die meisten der Gouachen, die besonders abriebempfindliche Oberflächen aufweisen. Besonders für die Doppelausstellung 1980-1981 im Alten Museum in Ostberlin und 1982 in der Hamburger Kunsthalle war eine Vielzahl von Werken passepartouriert worden.

Magazinschränke

Die Zeichnungsmappen waren in Aufbewahrungsschränken aus Melamin-beschichteten Spanplatten verwahrt (Abb. 35 und Abb. 36). Diese Schränke waren in den 1990er Jahren anlässlich des Umzugs des Ost- und West-Berliner Kupferstichkabinetts von der Museumsinsel bzw. aus Dahlem an das Kulturforum, Potsdamer Platz eigens von einer Tischlerei nach dem Muster handelsüblicher Büromöbel gefertigt und im Magazin des neuen Gebäudes eingerichtet worden.

Einlegeböden innerhalb der Magazinschränke

Die Einlegeböden in den Magazinschränken bestanden aus ca. 1,5 cm dicken Buchenholzplatten mit unbehandelter Oberfläche, deren Oberseite mit einem Cordstoff bezogen war (Abb. 36). Der Stoff war mit verzinkten Stahlklammern an die Holzplatten getackert.

Magazinraum

Das Magazin des Kupferstichkabinetts der Staatlichen Museen zu Berlin, in dem die Sammlung Schinkel heute aufbewahrt wird (Abb. 35), wird mit Luft aus dem Außenraum versorgt, die Luftwechselrate beträgt 3 ac/h (air changes per hour) (Jürgens 2010). Sie ist damit verhältnismäßig hoch, die in der Literatur angegebenen Werte für mit Klimaanlage ausgestattete Museumsräume liegen bei 1,2 bis 1,3 ac/h (Cassar et al. 1999), bzw. 0,3 ac/h und 1,5 ac/h (Blades 2007). Der Zustromkanal befindet sich an der Seitenwand des Gebäudes nahe dem Boden im Gartenbereich. Die einströmende Luft wird durch F7 und F9-Filter³¹ geleitet und anschließend vorklimatisiert. Vor ihrem Eintritt in das Magazin wird die relative Feuchte und die Temperatur noch einmal nachkonditioniert (50% +/-5 rF; 20°C +/- 2°).

³¹ F7 und F9 Filter sind Feinstaubfilter, die Partikel zwischen 1 bis 10 µm filtern (Blütenstaub, Sporen, Pollen, Zementstaub, Partikel, die Flecken und Staubablagerungen verursachen, Bakterien und Keime auf Wirtspartikel, Öldruck und agglomerierter Russ, Tabakrauch, Metalloxidrauch). F7 Filter werden typischerweise als Endfilter in Klimaanlagen für Verkaufsräume, Warenhäuser, Büros und gewisse Produktionsräume und als Vorfilter für Filterklassen F9 bis H11, F9 Filter werden als Endfilter in Klimaanlagen für Büros, Produktionsräume, Schaltzentralen, Krankenhäuser, und EDV-Zentralen eingesetzt (DIN EN 779).



Abb. 35: Magazin des Kupferstichkabinetts. Links die Schränke, in denen die Sammlung Schinkel untergebracht ist.



Abb. 36: Unterbringung der Zeichnungsmappen im Schrank aus Melamin-beschichteten Spanplatten auf Einlegeböden aus mit Cordstoff bezogenen Buchenholzbrettern.

Außenraum

Da das Kupferstichkabinetts in der Nähe des Potsdamer Platzes umgeben von viel befahrenen Straßen in einer Großstadt liegt, ist die Belastung der Außenluft an Außenraumgasen (Schwefeldioxid, Stickoxide, Ozon etc.) vermutlich nicht unerheblich. Allerdings gibt es in der Nähe auch größere Grünflächen (Abb. 37).

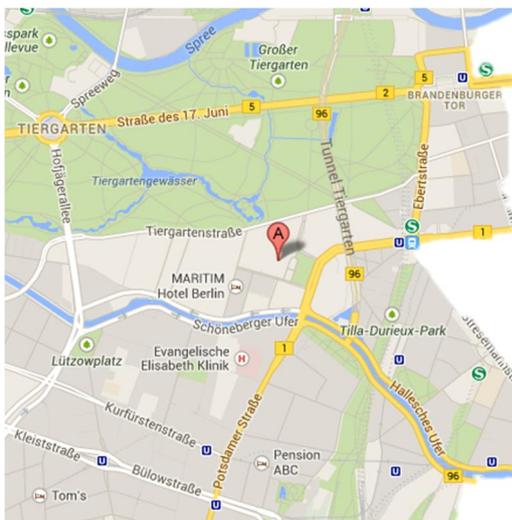


Abb. 37: Lage des Kupferstichkabinetts (Position A), das umgeben ist von großen, stark befahrenen Straßen, aber auch von Grünflächen (Tiergarten)³²

³² Quelle: <https://maps.google.com/>

Objektvergangenheit

Es ist unwahrscheinlich, dass die Sammlung Schinkel vor ihrer Unterbringung am Kupferstichkabinett bezüglich der Luftqualität unter wesentlich besseren Bedingungen gelagert war: Die Werke waren zunächst im Schinkel Museum in der Bauakademie, dann im Berliner Zeughaus, das heißt, bestenfalls in temperierten Gebäuden mit vermutlich hoher Luftwechselrate untergebracht. Im zweiten Weltkrieg wurde die Sammlung in Bergwerke ausgelagert, dann nach Russland verbracht. Ein heute nicht mehr aktiver Schimmelbefall an einigen Zeichnungsmappen zeugt von unzureichenden Klimabedingungen während der früheren Lagerung. Ab 1958 kehrte die Sammlung an das Kupferstichkabinett auf der Museumsinsel zurück, wo sie in einem historischen Museumsgebäude ohne Luftfilterung in lackierten Holzschränken mit hölzernen Einlegeböden gelagert wurden. Die Außenraumbelastung mit Schwefeldioxid war in den 1960 bis 1980er Jahren in Berlin hoch, sodass vermutet werden kann, dass die Papiere in der Vergangenheit erhöhten Schwefeldioxid-Konzentrationen ausgesetzt waren.

6 Untersuchung und Bewertung des VOC-Aufkommens in der Sammlung Schinkel

6.1 Oddy-Tests³³

Um das Emissionspotential der bisher zur Lagerung der Sammlung Schinkel verwendeten, bzw. der für die künftige Neulagerung avisierten Materialien einschätzen zu können, wurden diese zunächst einem Oddy-Test unterzogen. Der Oddy-Test, der 1973 durch Andrew Oddy entwickelt wurde, basiert auf einer beschleunigten Korrosion der unedlen Metalle Blei, Kupfer und Silber in Anwesenheit flüchtiger, aus den jeweiligen Testmaterialien emittierender Verbindungen.

Methodik

Das Testmaterial wird zusammen mit den drei Metallplättchen in einem luftdicht verschlossenen Gefäß verschärften klimatischen Bedingungen (80°C und nahezu 100% rF) ausgesetzt. Flüchtige Verbindungen, die aus den Testmaterialien emittiert werden, übertragen sich durch die Luft auf die Metalle und können deren Korrosion auslösen. Anhand des Ausmaßes der Korrosion lässt sich die Eignung von Materialien zur Lagerung oder Präsentation von Objekten anorganischer, zumindest metallischer Zusammensetzung beurteilen. Eine nachfolgende röntgendiffraktometrische (XRD-) Analyse der Korrosionsprodukte kann zusätzliche Hinweise zu den freigesetzten Verbindungen geben, anhand der Messung der prozentualen Gewichtszunahme der Metalle im Verhältnis zum Eigengewicht lässt sich das Ausmaß der Korrosion etwas präziser bestimmen. Der Vorteil des Oddy-Tests besteht – neben seiner einfachen und kostengünstigen Durchführung – in seiner geringen Spezifität, die es ermöglicht, eine ganze Bandbreite flüchtiger organischer und anorganischer Verbindungen zu erfassen und das generelle Emissionspotential eines Materials abschätzen zu können. Aussagen über die spezifische chemische Zusammensetzung der Emissionen und eine Bestimmung derer Konzentrationen sind jedoch nur in sehr begrenztem Maß möglich.

Per Oddy-Test wurden die folgenden Lagerungsmaterialien (Abb. 38 und Abb. 39, Tab. 5 und Tab. 6) untersucht:

³³ Durchführung der Analytik: Sabine Schwerdtfeger und Stefan Simon, Rathgen-Forschungslabor, Staatliche Museen zu Berlin, sowie Nora Velensek, Staatliche Akademie der Bildenden Künste, Stuttgart.



Abb. 38: Testmaterialien, die bisher zur Lagerung der Sammlung Schinkel eingesetzt wurden

Tab. 5: Testmaterialien, die bisher zur Lagerung der Sammlung Schinkel eingesetzt wurden:

	Testmaterial	Zusammensetzung	Datierung
1	Schrankaußenwände	Spanplatten Melaminbeschichtung	ca. 1990
2	Einlegeböden	Massives Buchenholz	ca. 1990
3	Bezugsmaterial der Einlegeböden	Cordstoff	ca. 1990
4-5	historische Zeichnungsmappen (Materialien nicht trennbar)	Pappe aus mehreren Lagen Hadernpapier mit einem hohen Anteil verholzter Fasern ungefärbtes Schafsfleder Klebstoff: vermutlich Proteinleim	ca. 1845
6	Leder der modernen Zeichnungsmappen	ungefärbtes Leder unbekannter Herkunft und Gerbungsverfahren	ca. 1970
7	Pappe der modernen Zeichnungsmappen	holzhaltiges Papier	ca. 1970
8	Untersatzkarton I blau (Stofffärbung)	gefärbtes Hadernpapier mit einem relativ hohen Anteil verholzter Fasern vermutlich Oberflächenleimung mit Gelatine unter Zusatz von Alaun Verklebung der einzelnen Papiersichten mit Stärkekleister	ca. 1845

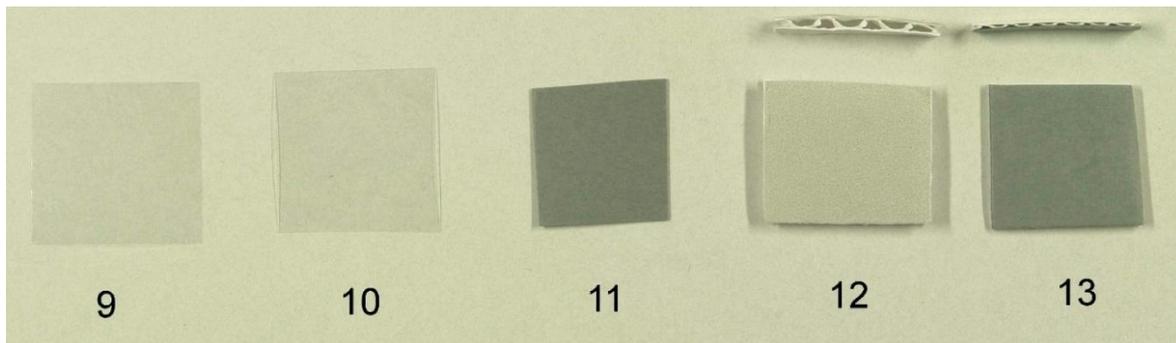


Abb. 39: Testmaterialien, die zur zukünftigen Lagerung vorgesehen sind

Tab. 6: Testmaterialien, die zur zukünftigen Lagerung vorgesehen sind:

	Testmaterial	Zusammensetzung	Datierung
9	Polyesterfolie ³⁴	Polyethylenterephthalat (PET) ca. 100 µm dick	2010
10	Polyesterfolie silikonisiert ³⁵	Polyethylenterephthalat (PET) Beschichtung mit Silikon	ca. 2005
11	Archivkarton ³⁶	alpha-Cellulose alterungsbeständig nach DIN ISO 9706 ca. 130 g/m ² , mind. 3% Calciumcarbonat (GCC ³⁷) Verarbeitung mit vinylacetatbasiertem Klebstoff	2010
12	Dicker Wellkarton ³⁸	alpha-Cellulose alterungsbeständig nach DIN ISO 9706 ca. 740 g/m ² mind. 2% Calciumcarbonat (GCC) Verarbeitung mit vinylacetatbasiertem Klebstoff	ca. 2007
13	Dünner Wellkarton ³⁹	alpha-Cellulose alterungsbeständig nach DIN ISO 9706 ca. 680 g/m ² mind. 2% Calciumcarbonat (GCC) Verarbeitung mit vinylacetatbasiertem Klebstoff	ca. 2008

³⁴ Bezug 2010: GMW Vielsheim, Art. Mylarfolie D

³⁵ Bezug ca. 2005: GMW Vielsheim, nicht mehr im Sortiment

³⁶ Bezug 2010: Klug Conservation, Immenstadt, Art. Nr. 047/130

³⁷ Ground Calcium Carbonate (GCC): Natürlich vorkommendes Calciumcarbonat, das durch die Aufbereitung von Kreide, Kalkstein und Marmor gewonnen wird.

³⁸ Bezug 2007: Klug Conservation, Immenstadt, Art. Nr. 031148

³⁹ Bezug 2008: Klug Conservation, Immenstadt, Art. Nr. 021147

Ergebnisse

Zur Auswertung der auf den Metallplättchen eingetretenen Korrosion wurde das von Lee und Thickett (1996 und 2004) vorgeschlagene und vom Rathgen-Forschungslabor (2009) weiter ausgearbeitete Bewertungssystem herangezogen:

- (U) : Ungeeignet zur Lagerung oder Präsentation musealer Objekte:** Starke Korrosion.
- (T): Nur für eine temporäre Nutzung bis zu sechs Monaten geeignet:** Geringere Korrosion, leichte Verfärbung oder Korrosionsfilme, häufig entlang der unteren Kanten oder Seiten, wenige lokalisierte Korrosionsflecken.
- (P): Geeignet zur dauerhaften Lagerung oder Ausstellung musealer Objekte:** Keine Korrosion bzw. Korrosion, die der Referenz entspricht. Rot-orange Irideszenz erscheint häufig auf der Kupfer-Referenz, der Coupon sollte seine Politur nicht verloren haben, Blei kann einen purpurnen Farbschein aufweisen.

Nach diesem Schema lässt sich die Eignung der zur Aufbewahrung der Sammlung Schinkel verwendeten bzw. vorgesehenen Materialien wie folgt bewerten:

Tab. 7: Bewertung der Eignung der Testmaterialien anhand des Oddy-Tests: **P:** geeignet zur dauerhaften Lagerung, **T:** geeignet zur temporären Lagerung; **U:** ungeeignet; Ag = Silber; Cu = Kupfer; Pb = Blei (mit Erlaubnis des Rathgen-Forschungslabors, Juni 2013).

	Material	Ergebnis			Vermutete VOCs
		Ag	Cu	Pb	
1	Schrankaußenwände (Melaminbeschichtete Spanplatten)	P	T	U	Organische Säuren, Aldehyde
2	Einlegeböden (Buchenholz)	P	T	U	Organische Säuren, Aldehyde
3	Bezugsmaterial der Einlegeböden (Cordstoff)	P	P	P	–
4-5	historische Zeichnungsmappen (Leder, Pappe, Klebstoff, nicht trennbar)	T	P	U	Organische Säuren, Aldehyde, Abbauprodukte der Ledergerbstoffe, flüchtige Schwefelverbindungen
6	Leder der Mappen aus den 1970er Jahren	P	T	U	Organische Säuren, Aldehyde, Abbauprodukte der Ledergerbstoffe
7	Pappe der Mappen aus den 1970er Jahren	P	T	T	Organische Säuren, Aldehyde

8	Untersatzkarton blau (Stofffärbung)	U	T	T	Organische Säuren, Aldehyde, flüchtige Schwefelverbindungen
9	Polyesterfolie 2010	P	P	P	–
10	Polyesterfolie silikonisiert ca. 2005	P	P	P	–
11	Archivkarton 2010	P	P	T	Organische Säuren, Aldehyde
12	Dicker Wellkarton ca. 2007	P	P	P	–
13	Dünnere Wellkarton ca. 2008	P	P	P	–

Da die Einlegeböden aus Buchenholz, die Melamin-beschichteten Spanplatten der Schrankaußenwände, und die historischen Zeichnungsmappen auf den Bleiplättchen eine besonders starke Korrosion verursacht hatten, wurden die gebildeten Korrosionsprodukte auf Blei zusätzlich röntgendiffraktometrisch (XRD) analysiert⁴⁰ (Tab. 8). Zugleich wurde die Gewichtszunahme als Indikator für die Korrosivität der Testmaterialien ermittelt.

Tab. 8: Röntgendiffraktometrische Bestimmung der Korrosionsprodukte und Ermittlung der Gewichtszunahme (Hauptprodukte hervorgehoben)

Material	XRD Ergebnisse: Korrosionsprodukte auf Blei	Gewichtszunahme (%)
Einlegeböden (Buchenholz) ca. 1990	Hydrocerussit Cerussit	4,47 (Pb) (soweit bei der völligen Zersetzung des Bleiplättchens ermittelbar)
Schrankaußenwände (Melamin-beschichtete Spanplatten) ca. 1990	Bleiacetat Plumbonacrit Bleihydroxid	3,17 (Pb)
historische Zeichnungsmappen (Leder, Pappe, Klebstoff, nicht trennbar) ca. 1845	Plumbonacrit Bleihydroxid/ Bleicarbonat-Hydrat	3,70 (Pb)
Leder der Mappen aus den 70er Jahren	–	1,96 (Pb)
Pappe der Mappen aus den 70er Jahren	–	0,15 (Cu), 0,38 (Pb)
Archivkarton 2010	–	0,13 (Pb)

⁴⁰ Durchführung der Analytik: Sabine Schwerdtfeger und Stefan Simon, Rathgen-Forschungslabor, Staatliche Museen zu Berlin

Interpretation

Schrankaußenwände

Die für die Schrankaußenwände verwendeten, Melamin-beschichteten Spanplatten zeigen nach den Ergebnissen des Oddy-Test ein hohes Emissionspotential (Gewichtszunahme der Bleiplättchen: 3,17%). Als Korrosionsprodukte wurden auf den Bleiplättchen Bleiacetat [$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$], Plumbonacrit [$\text{Pb}_{10}(\text{CO}_3)_6(\text{OH})_6\text{O}$] und Bleihydroxid [$\text{Pb}(\text{OH})_2$] identifiziert, was auf eine Reaktion mit organischen Säuren und Aldehyden hindeutet. Die Schrankaußenwände sind nach diesem Ergebnis zur Lagerung musealer Objekte nicht geeignet.

Einlegeböden

Auch die Einlegeböden aus Buchenholzplatten stellten sich nach Aussage des Oddy-Tests als zur Lagerung von Kunst- und Kulturgütern ungeeignet heraus. Besonders auffällig ist die massive Korrosion der Bleiplättchen. Sie führte zur vollständigen Zersetzung des Metalls unter Bildung pulverförmiger, weißer Korrosionsprodukte (Gewichtszunahme soweit ermittelbar 4,47%), die per XRD als Hydrocerussit [basisches Bleicarbonat = Bleiweiß = $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$] und Cerussit (PbCO_3) identifiziert wurden, was ebenfalls auf die Emission organischer Säuren und Aldehyde hindeutet.

Zeichnungsmappen

Die historischen Zeichnungsmappen (um 1845) wie auch das Leder der nachgefertigten Mappen aus den 1970er Jahren stellten sich ebenfalls als zur Aufbewahrung musealer Objekte ungeeignet heraus, wobei von den historischen Mappen das größere Korrosionspotential ausgeht (Gewichtszunahme des Bleiplättchens bei letzteren: 3,70%, bei dem Leder der neueren Mappen: 1,96%). Da bei den Materialien der historischen Zeichnungsmappen neben Blei auch das Silberplättchen Korrosionserscheinungen zeigt, kann angenommen werden, dass neben den organischen Säuren und Aldehyden reduzierende, flüchtige Schwefelverbindungen freigesetzt werden, die auch für die Verschwärzung der Bleiweißaufträge auf den Arbeiten Schinkels verantwortlich sein könnten. Emissionsquellen könnten proteinhaltige Materialien, beispielweise das Leder oder die Oberflächenleimung des Bezugspapiers sein, deren Aminosäuren Schwefelverbindungen enthalten, die infolge eines alterungsbedingten Abbaus freigesetzt werden können. Die Verfärbung der Silberplättchen könnte auch darauf hindeuten, dass beim Äschern (Enthaarung und Entfleischung) des Leders Sulfidverbindungen zum Einsatz kamen (Banik 2011).

Untersatzkartons

Der blau gefärbte Untersatzkarton ist nicht zur Lagerung musealer Objekte geeignet. Auf allen drei Metallen sind Korrosionserscheinungen zu beobachten, die auf die Anwesenheit hauptsächlich reduzierender schwefelhaltiger Verbindungen und in geringerem Maße auch organischer Säuren und Aldehyde hindeuten.

Materialien zur zukünftigen Neulagerung der Sammlung Schinkel

Die für die zukünftige Lagerung der Sammlung avisierten Archivkartons sind laut Oddy-Test nur für die temporäre Lagerung geeignet, da sie eine leichte Korrosion der Bleiplättchen verursachten, was auf die Emission organischer Säuren oder Aldehyde hindeutet. Ursache könnte die Emission von Essigsäure aus dem vinylacetatbasierten Klebstoff sein, der bei der Verarbeitung des Kartons zum Einsatz kommt. Dagegen werden die Wellkartons wie auch die beiden getesteten Polyesterfolien als für die langfristige Lagerung von Objekten einsetzbar bewertet.

6.2 Wiederholung und Erweiterung der Korrosionstests⁴¹

Aufgrund der besonders starken Korrosion der Bleiplättchen in Anwesenheit der Proben der Einlegeböden wurde der Oddy-Test mit diesem Material und Bleiplättchen wiederholt und erweitert, indem zur besseren Einordnung der Ergebnisse auch andere Verbindungen mit bekannter oder vermuteter korrosiver Wirkung, nämlich

- 5% Essigsäure
- 5% Ameisensäure
- 5% Formalin (Lösung von Formaldehyd in Wasser)
- Eichenholz
- ausgegossener und getrockneter Resorcin-UF(= Harnstoff-Formaldehyd-Harz) Klebstoff, ein in der Möbelindustrie üblicherweise eingesetzter Klebstoff, wie auch
- destilliertes Wasser als Referenz

getestet wurden. Weiterhin wurde ein modifizierter Test durchgeführt, bei dem das Bleiplättchen nicht über dem Testmaterial ausgehängt, sondern direkt auf die Probe aufgelegt wurde. Ein Test mit Kontaktkorrosion wird bei Reedy et al. (1998) beschrieben. Da die Versuchsbedingungen in diesem Fall stark von den von Lee und Thickett (1996 und 2004) beschriebenen Bedingungen abwichen, wird im Folgenden von „Korrosionstests“, nicht von „Oddy-Tests“ gesprochen.

Ergebnisse

Die außerordentlich korrosive Wirkung der Einlegeböden aus Buchenholz auf Blei konnte bestätigt werden: Bereits nach sieben Tagen hatte sich eine dicke Schicht weißer Korrosionsprodukte auf der Metalloberfläche gebildet. Eichenholz zeigte als einziges Material einen mit dem Buchenholz vergleichbaren Effekt auf Blei, die gebildete Korrosionsschicht fiel nach optischer Bewertung beinahe ebenso dick aus. Essigsäure (5%) löste dagegen eine wesentlich geringere Korrosion aus, noch geringer war sie bei Ameisensäure (5%) wie auch bei dem Resorcin-UF-Klebstoff. Die Verwendung von destilliertem Wasser führte zu keiner Veränderung des Bleiplättchens. Die Alterung der Bleiplättchen unter dem Einfluss von Formaldehyd verursachte die Bildung eines braunen, amorphen Überzugs auf dem Metall. Darüber hinaus trat im direkten Kontakt von Bleiplättchen und Buchenholz eine geringere Korrosion ein als bei einer Übertragung der aus der Probe freigesetzten Verbindungen durch die Gasphase.

Interpretation

Die Einlegeböden aus Buchenholz setzen flüchtige Verbindungen frei, die auf Blei korrosiver wirken als 5%ige Essigsäure und 5%ige Ameisensäure. Die schlüssigste Erklärung wären Synergieeffekte, die durch die gleichzeitige Anwesenheit mehrerer flüchtiger Verbindungen ausgelöst werden. Als weitere mögliche Erklärung war zunächst auch erwogen worden, dass die aus dem Buchenholz emittierenden Verbindungen im Testgefäß eine Konzentration erzeugen, die knapp unter dem Wert liegt, ab dem sich auf Blei eine schützende Korrosionsschicht bilden würde, so dass die Korrosion weiter fortschreitet, wohingegen sie bei 5%iger Essigsäure durch die Passivierung der Oberfläche durch eine Korrosionsschicht gestoppt würde. Nachfolgende Untersuchungen (Kap. 6.5) zeigten aber, dass der

⁴¹ Durchführung der instrumentellen Analytik: Gerhard Volland, Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart, Otto-Graf-Institut (OGI).

Essigsäuregehalt in den Einlegeböden sehr hoch war, was gegen diese Vermutung spricht. Ameisensäure zeigt auf Blei einen geringeren Effekt als Essigsäure, wenn sie in der gleichen Konzentration (5%) eingesetzt wird.

Dass bei einem direkten Kontakt von Bleiplättchen und Buchenholzbrett die Korrosion geringer ausfiel als bei einer Übertragung der aus der Probe freigesetzten Verbindungen durch die Gasphase, war insofern unerwartet, als dass sich bei einer rF von nahezu 100% im Testgefäß ein Feuchtfilm zwischen den direkt aufeinander liegenden Materialien hätte bilden müssen, der die Migration wasserlöslicher, korrosiver Verbindungen, bzw. eine Ladungsübertragung von Protonen verursachen und damit zu einer verstärkten Korrosion führen würde. Dass diese ausblieb, könnte mit der Hygroskopizität des Holzes erklärt werden, welches einen Teil der Feuchtigkeit adsorbiert und die Bildung eines Wasserfilms zwischen beiden Materialien, und damit eine Korrosion verhindert (Volland 2011). Dies zeigt auch, welchen großen Einfluss die relative Feuchte auf das Eintreten der Metallkorrosion hat.

6.3 Immissionssituation in den Aufbewahrungsschränken I⁴²

Die Ergebnisse der Oddy-Tests deuten darauf hin, dass von den zur Lagerung der Sammlung Schinkel verwendeten Materialien, besonders von den Einlegeböden, den Schrankaußenwänden und den historischen Zeichnungsmappen ein erhöhtes Emissionspotential ausgeht. Die auf den Metallplättchen identifizierten Korrosionsprodukte legen die Vermutung nahe, dass die Möblierungsmaterialien und die modernen Zeichnungsmappen hauptsächlich organische Säuren und Aldehyde, die historischen Zeichnungsmappen und die Untersatzkartons organische Säuren, Aldehyde und reduzierende Schwefelverbindungen freisetzen. Um genauere Informationen zur Auswirkung der freigesetzten Emissionen auf die Luftzusammensetzung in der Objektumgebung zu erhalten, wurde die Immissionssituation im Aufbewahrungsschrank der Sammlung Schinkel hinsichtlich der

- der Art der Belastung (Luftzusammensetzung)
- der Höhe der Belastung (Konzentration der VOCs) und
- der Emissionsquellen

weiter untersucht, indem aus dem Schrankinneren Luftproben entnommen und im Vergleich mit der Raumluft des Magazins ausgewertet wurden.

Methodik

Die Probenahme aus dem Schrankinnenraum bzw. aus der Magazinluft erfolgte aktiv mit Anreicherung. Hierbei wird eine definierte Menge der Luftprobe mittels einer Pumpe durch einen Kunststoffschlauch gesogen und durch eine Glasröhre geleitet, in der sich ein Adsorber befindet. Die in der Luft enthaltenen VOCs werden an diesem Adsorber angereichert. Zur Anreicherung verschiedener VOCs kommen, abhängig von deren Polarität und Molekülgröße, unterschiedliche Adsorber zum Einsatz. Zur Erfassung organischer Säuren wurde Silikagel verwendet. Ameisensäure wurde hierbei aufgrund ihrer hohen Flüchtigkeit nicht mit erfasst. Auf Tenax wurde eine größere Bandbreite unterschiedlicher flüchtiger organischer Verbindungen (in der Auswertung als „VOCs I“ und „VOCs II“ bezeichnet) angereichert. Aldehyde wurden durch DNPH (2,4-Dinitrophenylhydrazin) derivatisiert⁴³. Die anschließende qualitative und quantitative Analyse erfolgte bei den auf Tenax angereicherten VOCs durch Thermo-desorption (TD) und niederauflösender Gaschromatographie/ Massenspektrometrie (GC/LR-MS) nach DIN EN ISO 16000–6, die Analyse der auf DNPH angereicherten Aldehyde nach DIN EN ISO 16000–3 (2013–01) und der auf Silikagel angereicherten organischen Säuren durch Hochdruckflüssigchromatographie (HPLC). Die Menge der Luftprobe ist je nach Raumluftsituation variabel: werden geringe VOC-Konzentrationen erwartet, wird eine entsprechend große Luftmenge durch den Adsorber geleitet. Wird mit eher hohen VOC-Konzentrationen gerechnet, wird eine kleinere Luftprobe genommen, um eine Übersättigung der Adsorber und damit eine Nicht-Erfassung nicht mehr adsorbierter VOCs zu vermeiden. Zur Erfassung der VOCs auf Tenax wurde ein Luftvolumen von 5 l, zur Erfassung der Aldehyde und organischen Säuren jeweils 100 l bei einer Luftströmungsgeschwindigkeit von 50 l/h und

⁴² Durchführung der instrumentellen Analytik: Gerhard Volland und Dagmar Hansen, Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart, Otto-Graf-Institut (OGI), sowie Fraunhofer Institut für Holzforschung Braunschweig, Wilhelm-Klauditz-Institut (WKI).

⁴³ Unter Derivatisierung versteht man die Umwandlung chemischer Verbindungen in bestimmte Derivate, die sie für spezielle Zwecke geeigneter machen (Römpp 1997: 903). Im vorliegenden Fall werden die Aldehyde derart verändert, dass eine qualitative und quantitative Analyse der ansonsten der Chromatographie in der Gasphase nicht zugänglichen (da besonders leicht flüchtigen) Verbindungen möglich ist.

einer Dauer der Probenahme von 2 h genommen. Zur Vermeidung von Messungenauigkeiten oder Störungen wurde jede Probenahme mindestens zweimal durchgeführt.

Es wurde die Zusammensetzung folgender Lufträume untersucht:

- Die Raumluft im Magazin des Kupferstichkabinetts, Probenahme im zentralen Innenbereich des Magazins (Abb. 40)
- Der Innenraum des Aufbewahrungsschranks, in dem ein Teil der Sammlung Schinkel gelagert wird (Bezeichnung im Folgenden: „OGI 6“, Abb. 41). Für die Messungen wurden die Objekte⁴⁴ wie auch die Einlegeböden aus Buchenholz entnommen (in den nachfolgenden Tabellen als *Schrank leer* bezeichnet).
- Der Innenraum desselben Magazinschranks OGI 6 mit Einlegeböden, aber ohne Objekte (in den nachfolgenden Tabellen als *Schrank + Einlegeböden* bezeichnet)
- Der Innenraum desselben Magazinschranks OGI 6 mit Einlegeböden und mit Objekten (in den nachfolgenden Tabellen als *Schrank + Einlegeböden + Objekte* bezeichnet)

Durch die stufenweise Entnahme der Luftproben, zuerst aus dem leeren Schrank, dann aus dem mit den Einlegeböden und zuletzt aus dem mit Einlegeböden und Objekten befüllten Schrank sollte ermittelt werden, welche Materialien die Luftzusammensetzung im Schrank beeinflussen und von welchen das größte Emissionspotential ausgeht.



Abb. 40: Magazin des Kupferstichkabinetts, zentraler Innenbereich



Abb. 41: Luftprobenahme aus dem Aufbewahrungsschrank

Zehn Wochen vor der Probenahme wurde der vollständig geleerte Schrank mit einem Ethanol-Wassergemisch ausgewischt, um an Oberflächen adsorbierte VOCs zu entfernen und damit das Auftreten

⁴⁴ Mit dem Begriff „Objekte“ werden im Folgenden nicht nur die auf Papier ausgeführten Arbeiten Schinkels, sondern auch die Untersatzkartons, auf die diese kaschiert sind, wie auch die Zeichnungsmappen, in denen diese untergebracht sind, bezeichnet.

von Memory Effekten⁴⁵ auszuschließen. Der gereinigte Schrank blieb vor den Messungen für vier Wochen offen stehen, um eine vollständige Auslüftung zu gewährleisten. Anschließend wurde er für weitere sechs Wochen verschlossen, um die Anreicherung der aus den Schrankaußenwänden emittierenden VOCs im Schrankinnenraum und die Einstellung eines Konzentrationsgleichgewichts zu ermöglichen. Das Schrankschloss wurde entfernt, um die Schläuche der Luftpumpe des Messgerätes durch die Öffnung in den Schrank führen zu können (Abb. 41). Die Öffnung wurde während der Messungen mit Selbstklebeband, vor und nach den Messungen mit Polyesterfolie verschlossen. Es wurden Luftproben genommen, die Einlegeböden eingelegt, der Schrank für ca. 4 Stunden verschlossen gehalten, dann wieder Luftproben genommen. Anschließend wurden die Objekte hinzugefügt, der Schrank für ca. 14 Stunden geschlossen und erneut Proben genommen. Die Probenahme mit DNPH für Aldehyde und Silikagel für organische Säuren erfolgte parallel zur Probenahme der VOCs durch Tenax. Die Temperatur im Magazin betrug während der Messungen zwischen 20,9°C und 22,2°C, die relative Feuchte zwischen 41% und 47%.

Ergebnisse und Interpretation

Tab. 9 zeigt diejenigen VOCs, die in signifikanten Konzentrationen im Schrank bzw. in der Magazinluft gemessen wurden, und/ oder möglicherweise ein Risiko für Objekte auf Papier darstellen, als Mittelwerte aller durchgeführten Messungen. Die vollständigen Listen aller ermittelten VOCs und deren Konzentrationen befinden sich in Anhang A.

Tab. 9: Wichtigste Ergebnisse der Untersuchung der Immissionssituation in der Raumluft des Magazins des Kupferstichkabinetts sowie im Lagerungsschrank der Sammlung Schinkel (Mittelwerte in µg/m³)

	Magazinluft	Schrank leer	Schrank + Einlegeböden	Schrank + Einlegeböden + Objekte
Essigsäure	51,4 +/- 13	1200 +/- 330	4890 +/- 480	4615 +/- 1085
Propionsäure	-	10,9 +/- 6	48 +/- 9	34 +/- 5
Butansäure	-	2,5	9 +/- 2	7 +/- 2
Hexansäure	-	3	5	5
Formaldehyd	25	118	72	37
Acetaldehyd	9,1	22,5	72	60
Furfural	-	6,32	20	16

⁴⁵ Ein Memory Effekt bestände in der Messung von VOCs, die aus bereits aus dem Schrank entfernten Materialien emittiert wurden, die sich jedoch an anderen Oberflächen (Schrank, Einlegeböden) angelagert hätten.

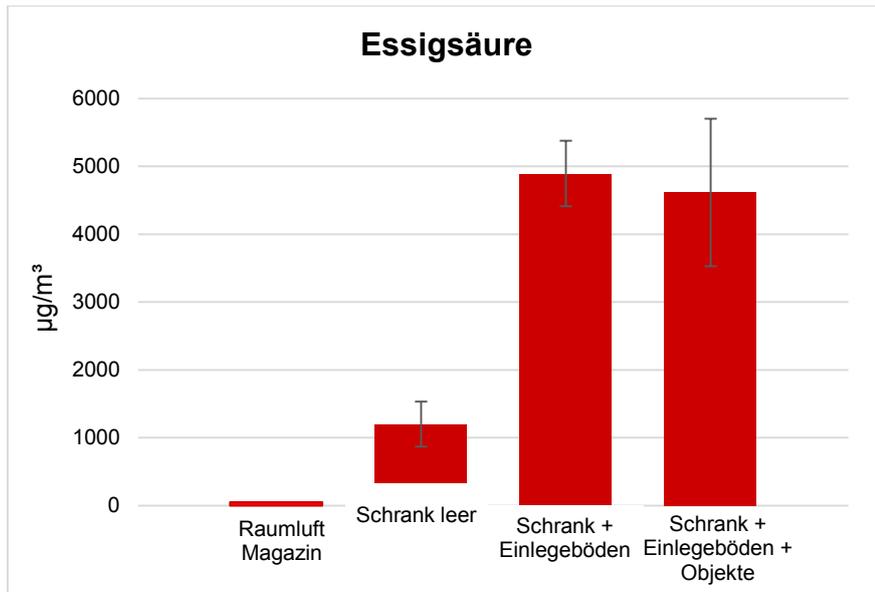


Abb. 42: Konzentration flüchtiger Essigsäure in der Raumluf des Magazins sowie im leeren, im mit Einlegeböden und im mit Einlegeböden und Objekten befüllten Schrank.

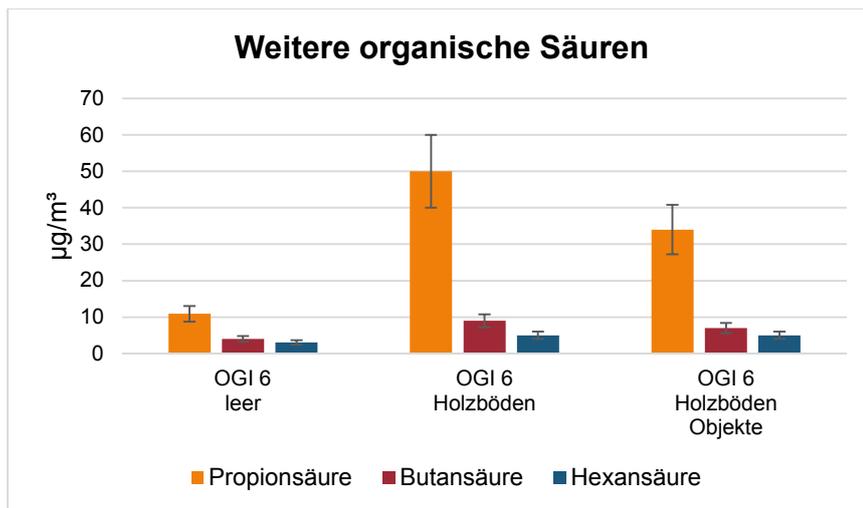


Abb. 43: Konzentration flüchtiger Propion-, Butan- und Hexansäure im leeren, im mit Einlegeböden und im mit Einlegeböden und Objekten befüllten Schrank.

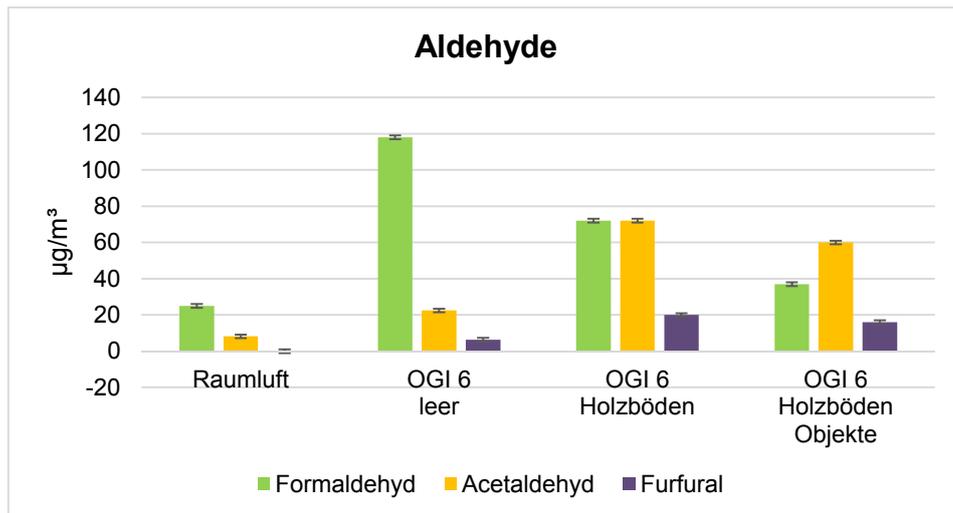


Abb. 44: Konzentrationen des flüchtigen Formaldehyds, Acetaldehyds und Furfurals in der Raumlufte des Magazins sowie im leeren, im mit Einlegeböden und im mit Einlegeböden und Objekten befüllten Schrank (Standardabweichungen in allen Fällen ≤ 1).

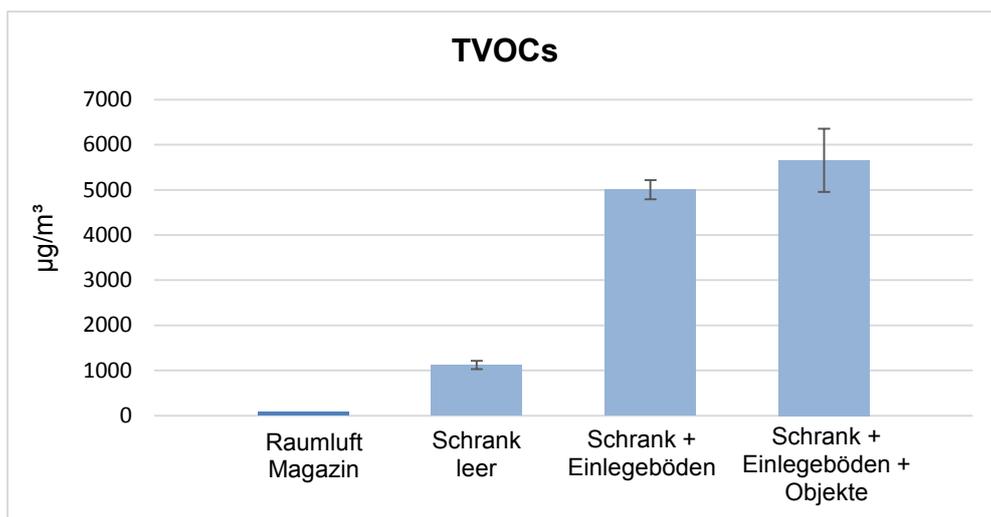


Abb. 45: TVOC-Konzentrationen in der Raumlufte des Magazins sowie im leeren, im mit Einlegeböden und im mit Einlegeböden und Objekten befüllten Schrank.

Raumlufte im Magazin des Kupferstichkabinetts, Staatliche Museen zu Berlin

Die Luft des Magazins des Kupferstichkabinetts zeigt keine auffälligen VOC-Belastungen. Am höchsten, bzw. im Hinblick auf die folgenden Messungen relevant sind die Konzentrationen für Essigsäure [Mittelwert (MW): $47,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$], Formaldehyd (MW: $25,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$), Acetaldehyd ($9,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Die Bewertung von Innenraumluftebelastungen erfolgt üblicherweise in Bezug auf die Gefährdung der menschlichen Gesundheit. Die hierfür geltenden Richtlinien bzw. Grenzwerte (Datenbank des AgBB und der AGÖF, AGW, MAK, RW I und RW II) wurden in Kapitel 4 vorgestellt. Zur Beurteilung der in der Raumlufte des Magazins gemessenen VOC-Konzentrationen ist die Hinzuziehung dieser Richtwerte (siehe Tab. 10) durchaus sinnvoll, da die Luftqualität primär die dort arbeitenden Menschen und nicht die Objekte betrifft. Die im Magazin erfassten VOC-Konzentrationen liegen unter den als für die menschliche Gesundheit kritisch zu beurteilenden Werten, alle ermittelten Werte bis auf flüchtige Essigsäure (die auch in erhöhter Konzentration keinen schädigenden Effekt auf Menschen hat) lagen sogar unter dem

Median (P 50) der Liste des AgBB und der AGÖF. Einzige Ausnahme ist Formaldehyd, dessen Konzentration mit $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ zwar ebenfalls niedriger war als in 50% aller durchgeführten Innenraummessungen (P 50), jedoch über dem RW I⁴⁶ ($10 \mu\text{g}/\text{m}^3$) lag. Der RW II, das heißt, der Wert, bei dem Maßnahmen zu ergreifen sind ($100 \mu\text{g}/\text{m}^3$), wurde jedoch nicht erreicht. Grund für die verhältnismäßig geringe Belastung im Magazin ist vermutlich weniger das geringe VOC-Aufkommen als vielmehr die hohe Luftaustauschrate im Raum (3 ac/h, siehe Kap. 5.3). Während Wartungsarbeiten, bei denen die Klimaanlage für zwei Tage ausgeschaltet wurde und dementsprechend kein Luftaustausch stattfinden konnte, war ein deutlicher Geruch („nach alten Büchern“) in der Raumluft wahrnehmbar, der auf eine VOC-Anreicherung hindeutet.

⁴⁶ Zur Wiederholung: der Richtwert I (RW I - Vorsorgerichtwert) beschreibt „die Konzentration eines Stoffes in der Innenraumluft, bei der bei einer Einzelstoffbetrachtung nach gegenwärtigem Erkenntnisstand auch dann keine gesundheitliche Beeinträchtigung zu erwarten ist, wenn ein Mensch diesem Stoff lebenslang ausgesetzt ist. Eine Überschreitung ist allerdings mit einer über das übliche Maß hinausgehenden, unerwünschten Belastung verbunden.“ (<http://www.umweltbundesamt.de/gesundheit/innenraumhygiene/richtwerte-irluft.htm>).

Tab. 10: Einordnung der im Magazin gemessenen Werte (Mittelwerte der Messungen) anhand der Liste des AgBB, der AGÖF, des AGWs, der MAK und der Richtwerte I und II; MW (Mittelwert): Durchschnitt aller in der Raumluft des Magazins gemessenen Werte. P 50 (50stes Percentil oder der Median): 50% aller analysierten Innenräume zeigten eine geringere Belastung als die angegebene Konzentration. P 90 (90stes Percentil): 90% aller analysierten Innenräume zeigten eine geringere Belastung als die gemessene Konzentration.

VOC	Magazinluft (MW) [µg/m³]	AgBB P 50 (Median) [µg/m³]	AGÖF P 50 (Median) [µg/m³]	AgBB P 90 [µg/m³] ³	AGÖF P 90 [µg/m³]	MAK [µg/m³]	AGW [µg/m³]	RW I [µg/m³]	RW II [µg/m³]
Essigsäure	47,2	29,5	24,0	110	87,8	25.000	25.000	k.A.	k.A.
Formaldehyd	25	32,5	35,0	84,5	81,0	k.A.	120 nach BfR**	10	100
Acetaldehyd	9,05	23	20,0	72,2	54,0	91.000	91.000	100*	2000*
Benzaldehyd	2,4	3,5	4,0	10,0	15,0	k.A.	k.A.	20	200
Furfural	-	1	1,0	3 (P95)	4,0	k.A.	***	10	100

*Summenrichtwert für gesättigte, azyklische, aliphatische Aldehyde C₄ bis C₁₁.

**Vom Bundesinstitut für Risikobewertung als „sichere Konzentration“ eingestuft.

***keine Einstufung, da Verdacht auf krebserzeugende Wirkung; k.A.: keine Angabe.

Innenraum des leeren Magazinschranks OGI 6 ohne Einlegeböden und ohne Objekte

Die Luftzusammensetzung innerhalb des leeren Schranks unterscheidet sich deutlich von der des Magazins: die TVOC-Konzentration ist höher als in der Raumluft, was zeigt, dass die Schrankaußenwände – die als einzige Emissionsquelle in Frage kommen, da alle anderen Materialien entfernt wurden – VOCs freisetzen, die die Magazinluft zwar kaum beeinflussen, sich aber innerhalb des Schranks mit kleinem Luftvolumen und geringer Luftwechselrate zu wesentlich höheren Konzentrationen akkumulieren (siehe auch Kap. 4). Die mit Abstand höchste Konzentration zeigt flüchtige Essigsäure mit einem Mittelwert (MW) von $1200 \pm 330 \mu\text{g}/\text{m}^3$, was dem 25-fachen der in der Magazinluft gemessenen Konzentration entspricht. Weiter hat sich der Formaldehydgehalt (MW: $118 \mu\text{g}/\text{m}^3$) und der Acetaldehydgehalt (MW: $22,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) der Schrankinnenluft im Vergleich zur Raumluft erhöht. Auffällig ist zudem das Auftreten von Furfural (MW: $6,32 \mu\text{g}/\text{m}^3$), wie auch von Propionsäure (MW $10,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$), zwei Verbindungen, die in der Magazinluft nicht erfasst wurden.

Innenraum des Magazinschranks OGI 6 mit Einlegeböden aus Buchenholz, aber ohne Objekte

Durch das Hinzufügen der Einlegeböden aus Buchenholz vervierfacht (im Vergleich zum leeren Schrank) bzw. verhundertfacht (im Vergleich zur Raumluft) sich die Essigsäurekonzentration ($4890 \pm 480 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Es kann geschlussfolgert werden, dass in der vorliegenden Lagerungssituation die Einlegeböden eine wichtige Emissionsquelle für Essigsäure darstellen. Die Konzentration von Furfural (MW $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$), von Acetaldehyd ($72 \mu\text{g}/\text{m}^3$) und Propionsäure ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) steigt ebenfalls an. Der Formaldehydgehalt sinkt dagegen von $118 \mu\text{g}/\text{m}^3$ im Mittel auf $72 \mu\text{g}/\text{m}^3$ im Mittel ab. Dies ist insofern unerwartet, als dass die bisher ermittelten Emissionsquellen für Formaldehyd, i.e. die Schrankaußenwände nach wie vor die Luftzusammensetzung mitbeeinflussen. Es wäre möglich, dass die neu hinzugefügten Einlegeböden einen Teil des flüchtigen Formaldehyds adsorbieren. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass die gewählten Zeitintervalle zwischen den einzelnen Messungen zu kurz waren, als dass sich ein Konzentrationsgleichgewicht zwischen Schrankaußenwänden, Einlegeböden und Schrankluft einstellen konnte. Dementsprechend wäre möglich, dass auch die Konzentration der Essigsäure, des Acetaldehyds und der Propionsäure bei einer längeren Wartezeit zwischen den Messungen noch höher gewesen wäre. Für zukünftige Messungen ähnlicher Art ist daher ein größerer zeitlichen Abstand zwischen den Luftprobenahmen zu empfehlen.

Innenraum des Magazinschranks OGI 6 mit Einlegeböden aus Buchenholz und mit Objekten

Durch das Hinzufügen der Objekte steigt die Konzentration von Essigsäure (MW: $4615 \pm 1085 \mu\text{g}/\text{m}^3$) nicht weiter an. Hierfür gibt es mehrere Erklärungen:

- die Objekte setzen keine nennenswerten Mengen an Essigsäure frei.
- die Essigsäurekonzentration im Schrank ist bereits so hoch, dass sich ein Konzentrationsgleichgewicht zwischen Schrankinnenraum und Objekten eingestellt hat und keine weiteren Desorptionsvorgänge mehr stattfinden.
- Das Intervall zwischen Messungen war zu kurz, bei einer längeren Wartezeit wären höhere, durch das Hinzufügen der Objekte verursachte Konzentrationen festzustellen gewesen.

Selbst wenn Letzteres der Fall wäre, scheint dennoch die Interpretation gerechtfertigt, dass die Menge der Essigsäure, die die Objekte selbst freisetzen, geringer ist als die Emissionen aus den Schrankmaterialien, besonders den Einlegeböden.

Der Gehalt von Formaldehyd (MW: $37 \mu\text{g}/\text{m}^3$) nimmt deutlich ab, in geringerem Maße sinkt auch die Konzentration von Acetaldehyd ($60 \mu\text{g}/\text{m}^3$) und Propionsäure (MW $34 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Da die Emissionsquellen für diese Verbindungen ebenfalls nach wie vor im Schrank vorhanden sind, spricht auch dieses

Ergebnis für ein zu kurzes Intervall zwischen den Messungen. Die Konzentration von Furfural (MW: 16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) steigt nach dem Hinzufügen der Objekte ebenfalls nicht weiter an. Furfural ist eine typische flüchtige organische Verbindung, die bei der Alterung von Holzwerkstoffen, aber auch von Papier auftritt. Seine Eignung als Indikatorsubstanz zur zerstörungsfreien Einschätzung des Degradationsgrads von Papier wird kontrovers diskutiert (Łojewski et al. 2010; Ramalho et al. 2009; Doering 2007, Emsley und Stephens 1994; Scheirs et al. 1998; siehe Kap. 3.6), sodass fraglich ist, ob die stagnierende Furfural-Konzentration als Zeichen für den guten Erhaltungszustand der Papiere Schinkels interpretiert werden kann. Aufgrund der vermutlich zu kurzen Zeitintervalle zwischen den Messungen erscheint es jedoch ohnehin nicht gerechtfertigt, eine Aussage auf Basis der ermittelten Furfuralkonzentration im Schrank zu machen.

Bewertung der Luftzusammensetzung im Schrank

Für die Beurteilung der VOC-Konzentrationen innerhalb des Aufbewahrungsschranks sind die zur Bewertung des gesundheitlichen Effekts erarbeiteten Richtlinien bzw. Grenzwerte (AgBB- bzw. AGÖF-Datenbank, AGW, MAK, RW I und RW II) nicht sinnvoll, da die Luftqualität zwar einen erheblichen Einfluss auf die darin gelagerten Objekte hat, für die im Magazin arbeitenden Menschen aber wenig relevant ist. Dennoch sei darauf hingewiesen, dass bei zweien der detektierten Verbindungen, Formaldehyd und Furfural Verdacht auf karzinogene Wirkung besteht. Es liegen nur wenige Publikationen vor, die eine Einschätzung des von den ermittelten VOCs und deren Konzentrationen ausgehenden Risikos auf die auf Papier ausgeführten Werke Schinkels erlauben.

Tab. 11 fasst alle bisher vorliegenden Empfehlungen zu Höchstkonzentrationen in musealen Sammlungen (siehe Kap. 4) zusammen und stellt sie den eigenen Ergebnissen gegenüber. Es wird deutlich, dass die im Magazinschrank gemessenen Konzentrationen für Formaldehyd, besonders aber für flüchtige Essigsäure deutlich über den Empfehlungen liegen und zumindest nach diesen Richtwerten als kritisch eingestuft werden müssen. Für andere Verbindungen, wie für Hexansäure, Propionsäure, Acetaldehyd und Furfural existieren keine Empfehlungen bzw. Richtwerte. Allerdings waren die für Hexansäure und Propionsäure ermittelten Konzentrationen im Vergleich zu Essigsäure gering. Da die Säurekonstanten (pK_s) dieser beiden organischen Säuren in etwa der von Essigsäure entsprechen (siehe Kap. 3.7), ist das von ihnen auf Papierobjekte ausgehende Risiko im Vergleich zu dem der Essigsäure vermutlich zu vernachlässigen.

Tab. 11: Zusammenfassung der in der Literatur vorliegenden Empfehlungen für VOC-Konzentrationen in Sammlungen mit Objekten auf Papier im Vergleich zu den im Schrankinnenraum gemessenen Werten

Referenz	Essig-säure [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Form-aldehyd [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Acetalde-hyd [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Propion-säure [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Hexan-säure [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Furfural [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Im Schrank OGI 6 er-mittelter Höchstwert	4890 +/- 480	118	72	50	5	20
PAS 198:2012	250	–	–	–	–	–
ISO 11799:2003 (E)	<10	–	–	–	–	–
Kejser et al. 2012	≤ 12	–	–	–	–	–
Empfohlener Grenzwert für empfindliche Materialien (Grzywacz 2006)*	<12,5	<0,1–6,2	<1–20	–	–	–

Empfohlener Grenzwert für Sammlungen im Allgemeinen (Grzywacz 2006)*	99,8–698,8	12,5– 5,0	–	–	–	–
“Action Limit” Hoch (Grzywacz 2006)*	499,1–1198,0	20,0–150,0	–	–	–	–
“Action Limit” Extrem hoch (Grzywacz 2006)*	1497,4–2495,7	200,0–599,1	–	–	–	–
AM (AgBB)	47,2	–	–	–	–	–
LOAED in Verbindung mit Papier (Tétreault 2003:107)	3000 5000	–	–	–	–	–
NOAEL in Verbindung mit Papier (Tétreault 2003: 107)	4000–x 3000– 20000 x–3000	–	–	–	–	–

6.4 Emissionen aus den Lagerungsmaterialien⁴⁷

Um eine Korrelation zwischen den im Aufbewahrungsschrank identifizierten VOCs und ihren Emissionsquellen herzustellen, wurden alle, in der ursprünglichen Lagerungssituation verwendeten Materialien mittels Gasraumanalyse-Gaschromatographie/ Massenspektrometrie (S-HS-GC/MS) qualitativ auf ihre Emissionen hin untersucht. Die getesteten Materialien (siehe Tab. 12) entsprechen der Materialauswahl für den Oddy-Test, zuzüglich des Gewebes der historischen Zeichnungsmappen sowie eines historischen, holländischen Hadernpapiers. Das historische Hadernpapier entspricht in Herkunft, Alter und Zusammensetzung den Papieren Schinkels, war jedoch außerhalb des Magazinschranks im Kupferstichkabinett in offenen Regalen gelagert worden. Es wurde stellvertretend für die Zeichenpapiere Schinkels, an denen keine Proben entnommen werden konnten, untersucht. Die Materialien der Zeichnungsmappen aus den 1970er Jahren wurden nicht untersucht. Des Weiteren wurde auch der Archivkarton, der zur Neulagerung der Sammlung Schinkel vorgesehen ist, im Oddy-Test aber nur als „zur temporären Lagerung geeignet“ eingestuft worden war, mit in die Untersuchungen einbezogen. Die Emission von Essigsäure aus den unterschiedlichen Testmaterialien wurde auch quantitativ bestimmt, da sie in auffällig hoher Konzentration im Schrank vorlag (Tab. 14).

Tab. 12: Per Gasraumanalyse-GC/MS untersuchte Materialien aus der Sammlung Schinkel

Testmaterial	Zusammensetzung
Schranksaußenwände	- Melamin-beschichtete Spanplatten
Einlegeböden	- Buchenholz
Bezugsmaterial der Einlegeböden	- Cordstoff
Pappe der historischen Zeichnungsmappen	- mehrere Schichten Hadernpapier - hoher Anteil verholzter Fasern
Gewebeeinschläge der historischen Zeichnungsmappen	- Leinen
Leder der historischen Zeichnungsmappen	ungefärbtes Schafleder
Untersatzkartons, auf denen die Arbeiten Schinkels montiert waren	gefärbtes Hadernpapier (unterschiedliche Färbemethoden und Farbmittel) relativ hoher Anteil verholzter Fasern vermutl. Oberflächenleimung mit Gelatine unter Zusatz von Alaun Verklebung der Papierschichten mit Stärkekleister
historisches Papier	Hadernpapier Herkunft: Holland, vermutlich frühes 19. Jh. geringer Anteil verholzter Fasern vermutl. Oberflächenleimung mit Gelatine unter Zusatz von Alaun im Stapel in einem offenen Regal gelagert in Alter, Herkunft, Rohstoffen und Verarbeitung ähnlich den Papieren Schinkels

⁴⁷ Durchführung der instrumentellen Analytik: Manuel Becker, Universität für Bodenkultur Wien, Abteilung für Chemie nachwachsender Rohstoffe.

Archivkarton ⁴⁸ neu, nicht vorgealtert	<ul style="list-style-type: none"> - alpha-Cellulose - alterungsbeständig nach DIN ISO 9706 - ca. 130 g/m² - mind. 3% Calciumcarbonat (GCC) - Verarbeitung mit vinylacetatbasiertem Klebstoff
--	---

Methodik

Anhand der Gasraumanalyse können die aus einem Testmaterial emittierenden flüchtigen Verbindungen erfasst werden. Die einzelnen Testmaterialien werden hierfür in einem Glasgefäß gasdicht verschlossen (Abb. 46) und mehrere Stunden erhitzt (im vorliegenden Versuch für 4 Stunden auf 120°C, das Verfahren unterliegt keiner Norm). Nachdem sich ein Konzentrationsgleichgewicht der VOCs zwischen Gasraum und Testmaterial eingestellt hat, wird eine Luftprobe entnommen, die per Gaschromatographie und nachfolgender Massenspektrometrie (GC/MS) qualitativ oder quantitativ ausgewertet wird. Formaldehyd sowie Ameisensäure wurden bei der Gasraumanalyse methodenbedingt nicht erfasst (zur Emission von Formaldehyd aus den Schrankwänden siehe unten, zur Emission von Ameisensäure aus ausgewählten Materialien siehe Kap. 6.10).



Abb. 46: Die Testmaterialien werden in Glasgefäßen gasdicht verschlossen. Nach Erhitzung werden Luftproben durch das Septum im Deckel entnommen und per GC/MS ausgewertet (Quelle: Universität für Bodenkultur).

Ergebnisse der qualitativen Untersuchung

Im Gasraum über den unterschiedlichen Lagerungsmaterialien wurde eine Vielzahl an VOCs ermittelt. Eine Übersicht *aller* identifizierten VOCs findet sich in Anhang B. In Tab. 13 werden nur diejenigen der erfassten Verbindungen vorgestellt, die auch im Schrank in erhöhter Konzentration gemessen wurden, bzw. die nach Strlič et al. (2011) und Tétreault et al. (2013) ein Risiko für papierbasierte Materialien darstellen können (organische Säuren, Aldehyde, 2-Pentylfuran).

⁴⁸ Bezug 2010: Klug Conservation, Immenstadt: Archivkarton Art. Nr. 047/130

Tab. 13: Im Gasraum über den jeweiligen Testmaterialien mittels GC/MS identifizierte VOCs (Analytik: Universität für Bodenkultur, Wien)

Testmaterial	Emittierte VOCs
Schrankaußenwände (Melamin-beschichtete Spanplatten)	Essigsäure Propansäure Hexadecansäuremethylester Campholenaldehyd 2,2-Dichloro-3-phenylpropanal Furfural
Einlegeböden (Buchenholz)	Essigsäure Propansäure Hexansäureethylester Butansäure Octansäuremethylester Acetaldehyd Furfural Nonanal 2-Pentylfuran
Bezugsmaterial der Einlegeböden (Cordstoff)	Essigsäure Propansäure 2-Pentylfuran
Pappe der historischen Zeichnungs- mappen (mehrere Schichten Hadernpapier mit hohem Anteil verholzter Fasern)	Essigsäure Pentansäure Heptansäure Oxalsäuredibutylester Heptanal Propanal Hexanal Octanal Nonanal Dodecanal Furfural 2-Furancarboxaldehyd 2-Pentylfuran Furfurylalkohol Dihydro-5-pentyl-2(3H)-furanon
Gewebeeinschläge der historischen Zeichnungsmappen (Leinen)	Essigsäure Benzoessäuremethylester Propansäure-2-methyl-3-hydroxy-2,4,4-trimethylpentylester Nonanal
Leder der historischen Zeichnungs- mappen (ungefärbtes Schafleder)	Essigsäure Hexansäure Propansäure -1,7,7-trimethylbicyclo[2,2,1]hept-2-ylester Acetaldehyd Heptanal Hexanal Furfural

	<p>2-Furancarboxaldehyd 5-Methyl-2-furancarboxaldehyd 2-Methylfuran 2-Pentylfuran Tetrahydro-2,5-dipropyl-furan</p>
<p>Untersatzkartons, auf denen die Arbeiten Schinkels montiert waren (gefärbtes Hadernpapier, relativ hoher Anteil verholzter Fasern, vermutl. Oberflächenleimung mit Gelatine unter Zusatz von Alaun, Verklebung der einzelnen Papierschichten mit Stärkekleister)</p>	<p>Essigsäure Hexansäure Hexadecansäure Heptanal Octanal Nonanal Dodecanal Tridecanal Formaldehyd methyl(2-propynyl) hydrazon 2,4,Pentadienal Furfural 2-Furancarboxaldehyd 5-Methyl-2-furancarboxaldehyd 5-Methyl-2-propylfuran 2-Pentylfuran Furfurylalkohol 5-Bromo-1-hydroxy-1,3,3,6-tetramethyl-1,3-dihydroisobenzofuran</p>
<p>Historische Papiere (in Alter, Herkunft, Rohstoffen und Verarbeitung ähnlich den Papieren Schinkels, im Stapel in einem offenen Regal gelagert; Hadernpapier; Herkunft: Holland; geringer Anteil verholzter Fasern; vermutl. Oberflächenleimung mit Gelatine unter Zusatz von Alaun)</p>	<p>KEINE Essigsäure! Hexanal Octanal Nonanal Furfural Furanmethanol 2-Pentylfuran 3-Ethyl-2-oxotetrahydrofuran</p>
<p>Archivkarton [alpha-Cellulose, alterungsbeständig nach DIN ISO 9706; ca.130 g/m²; mind. 3% Calciumcarbonat (GCC); Verarbeitung mit vinylacetatbasiertem Klebstoff]</p>	<p>Essigsäure Hydantoinsäure Benzoessäure Octanal Nonanal 2-Furancarboxaldehyd Furfurylalkohol 2-Pentylfuran</p>

Interpretation

Aus allen *papierbasierten Materialien* (mit zwei Ausnahmen, siehe unten) wurden für Papier typische, auch durch Ramalho et al. (2009) identifizierte VOCs, nämlich Essigsäure, Furfurylalkohol, 2-Pentylfuran und Furfural freigesetzt, darüber hinaus wurde eine Vielzahl weiterer, längerkettiger organischer Säuren und Aldehyde ermittelt. Furfurylalkohol ist nach Ramalho et al. (2009) eine typische, nur aus ligninfreiem Papier freigesetzte Verbindung. Im vorliegenden Fall wurde ihre Emission auch aus archivbeständigem Karton, der aus alpha-Cellulose gefertigt ist, festgestellt. Darüber hinaus emittierten alle *historischen, papierbasierten* Testmaterialien nach künstlicher Alterung bei erhöhter Temperatur (120°C) Furfural. Der Archivkarton setzte als einziges Papier kein Furfural frei. Falls diese Verbindung als Indikatorsubstanz zur Einschätzung des Degradationsgrades von Papier herangezogen werden kann, repräsentiert seine Abwesenheit den ungealterten Zustand des Archivkartons. Es ist auffällig, dass alle getesteten historischen, *im* Schrank aufbewahrten Papiere Essigsäure freisetzen, wohingegen das *außerhalb* des Schrankes gelagerte, historische Hadernpapier kaum Essigsäure abgibt (mehr zur Emission von Essigsäure unter: *Ergebnisse der quantitativen Untersuchung*, siehe unten). Dies könnte darauf hindeuten, dass die im Schrank aufbewahrten Papiere in der Vergangenheit Essigsäure aus der Umgebung (mit hoher Essigsäurekonzentration) aufgenommen haben, die während der Untersuchungen durch die Erhitzung im Testgefäß (mit niedriger VOC-Konzentration in der Umgebung) wieder desorbiert wurde.

Die Ergebnisse zur Emission aus den *Holzwerkstoffen* (Schrankaußenwand und Einlegeböden) stimmen – mit Ausnahme von Formaldehyd, das in der Gasraumanalyse-GC/MS nicht erfasst wurde – mit den Ergebnissen der Untersuchungen der Immissionssituation überein: die *Schrankaußenwände* emittieren Essigsäure, Propansäure und Furfural, drei Verbindungen, die im Schrank, nicht aber (oder nur in sehr geringer Konzentration) in der Magazinluft identifiziert wurden, wodurch die Schrankmaterialien als Emissionsquellen eindeutig nachweisbar sind. Im Gasraum über den Einlegeböden aus Buchenholz wurde flüchtige Essigsäure, Propansäure, Butansäure, sowie Acetaldehyd und Furfural nachgewiesen. Die Konzentration genau dieser VOCs erhöhte sich auch im Schrank nach dem Hinzufügen der Einlegeböden. Darüber hinaus wurde auch die Emission von 2-Pentylfuran, einer typischen, auch aus Papier freigesetzten Verbindung, nachgewiesen.

Der *Cordstoff* als Bezugsmaterial für die Einlegeböden gab, wie auch die Einlegeböden selbst, Essigsäure, Propansäure und 2-Pentylfuran ab. Da die Einlegeböden aber mit diesem Stoff bezogen sind und somit die aus dem Brett freigesetzten VOCs durch den Stoff hindurch diffundieren müssen, um an die Umgebung abgegeben zu werden, handelt es sich möglicherweise um an der Oberfläche adsorbierte VOCs, die im Testgefäß bei erhöhter Temperatur und niedriger VOC-Konzentration in der Luft wieder desorbiert wurden.

Benzaldehyd wurde bei den Immissionsmessungen in sehr geringen Mengen im Aufbewahrungsschrank der Sammlung Schinkel identifiziert, konnte bei der Gasraumanalyse jedoch keinem Testmaterial zugeordnet werden.

Ergebnisse der quantitativen Untersuchung

Tab. 14 zeigt die im Gasraum über den jeweiligen Testmaterialien ermittelten Konzentrationen für flüchtige Essigsäure. Die Proben, über denen sich besonders hohe Essigsäurekonzentrationen einstellten, sind rot unterlegt, die Materialien mit mittleren Konzentrationen sind gelb, und die Materialien mit vergleichsweise geringen Essigsäureemissionen grün markiert.

Tab. 14: Im Gasraum über den Testmaterialien mittels GC/MS ermittelte Essigsäurekonzentration (Durchführung der instrumentellen Analytik: Universität für Bodenkultur, Wien)

Testmaterial	Zusammensetzung/ weitere Informationen	Konzentration Essigsäure über Probenmaterial [$\mu\text{g}/\text{g}$]
Schrankaußenwände	Melamin-beschichtete Spanplatten	48,56
Einlegeböden	Buchenholz	95,17
Bezugsmaterial der Einlegeböden	Cordstoff	10,73
Pappe der historischen Zeichnungsmappen	Hadernpapier	22,71
Gewebeeinschläge der historischen Zeichnungsmappen	Leinen	52,57
Leder der historischen Zeichnungsmappe	ungefärbtes Schafleder	175,46
Untersatzkartons	Hadernpapier, vermutl. Oberflächenleimung mit Gelatine unter Zusatz von Alaun, Verklebung der Papierschichten mit Stärkekleister	24,33
Historische Hadernpapiere	nicht im Magazinschrank aufbewahrt	0,45
Archivkarton	alpha-Cellulose, mind. 2% Calciumcarbonat (GCC), mit vinylacetatbasiertem Klebstoff verarbeitet	2,53

Die höchste Konzentration flüchtiger Essigsäure wurde im Gasraum über den Einlegeböden aus Buchenholz, den Außenwänden der Schränke sowie über den Lederrücken und Gewebeeinschlägen der historischen Mappen ermittelt (in Tab. 14 rot gekennzeichnet). Die Pappen der historischen Zeichnungsmappen, die Untersatzkartons und der Bezugstoff der Einlegeböden emittieren in etwas geringerem Maße Essigsäure (gelbe Markierung). Die historischen Papiere, die außerhalb des Schrankes aufbewahrt wurden, setzen im Gegensatz zu den im Schrank gelagerten Untersatzkartons kaum Essigsäure frei, der neue, für die zukünftige Lagerung der Sammlung Schinkel vorgesehene Archivkarton eine nur geringe Menge (grüne Markierung).

Interpretation

Die Vermutung, dass die Schrankmaterialien, besonders die Einlegeböden die Hauptemissionsquellen für flüchtige Essigsäure darstellen (siehe Kap. 6.1 und 6.3), bestätigt sich. Die Außenwände scheinen eine etwas geringere Rolle zu spielen, zumal das Material für die Gasraumanalyse-GC/MS zerkleinert wurde und damit eine größere Holz- und Klebstoffoberfläche bietet als in der realen Lagerungssituation, in der die Melaminbeschichtung der Spanplatten möglicherweise als Barriere fungiert, die den Transport der emittierenden flüchtigen Verbindungen in das Schrankinnere behindert. Auch die Lederrücken und die Gewebeeinschläge der historischen Mappen setzen erhebliche Mengen an Essigsäure frei. Dass bei den Immissionsmessungen im Schrank die Essigsäurekonzentration nach Hinzufügen

der Zeichnungsmappen dennoch nicht anstieg, könnte daran liegen, dass die Menge des Leders und der Gewebeeinschläge im Verhältnis zum Schrankvolumen zu gering war, um zu einer signifikanten Erhöhung der Essigsäurekonzentration im Schrank zu führen, wohingegen die Einlegeböden und Schrankaußenwände eine wesentlich größere, zur Emission von Essigsäure zur Verfügung stehende Oberfläche bzw. Volumen bieten (Tab. 15). Es wäre aber auch möglich, dass, wie bereits beschrieben, die Zeitintervalle zwischen den einzelnen Messungen zu kurz waren, als dass die zusätzlich eingebrachten Zeichnungsmappen zu einer messbaren Erhöhung der Essigsäurekonzentration im Schrank hätten führen können, oder dass die Konzentration organischer Säuren im Schrank vor der Zugabe der Mappen bereits so hoch war, dass sie eine weitere Abgabe organischer Säuren aus den Zeichnungsmappen und/ oder Objekten zum Konzentrationsausgleich verhinderte.

Tab. 15: Vergleich des Volumens und der Oberflächen der jeweiligen Emissionsquellen im Lagerungsschrank unter folgenden Voraussetzungen:

Innenmaße des Schranks (H x B x T): 2,05 m x 0,85 m x 0,61 m

Maße der Einlegeböden (H x B x D): 0,85 m x 0,6 m x 0,02 m

Breite des Lederrückens: 0,07 m, Dicke des Leders: 0,003 m

Durchschnittliches Format der Zeichnungsmappen: ca. 0,7 m x 0,5 m x 0,03 m

Durchschnittliche Maße der Gewebeeinschläge/ Mappen (H x B x D): ca. 0,8 m x 0,6 m x 0,0005 m

Durchschnittliche Anzahl der Zeichnungsmappen (bzw. Einlegeböden)/ Schrank: 24

Durchschnittliche Anzahl der historischen Zeichnungsmappen mit Gewebeeinschlägen: 10

	Volumen	Oberfläche des emittierenden Materials
Schränkinnenraum	ca. 1 m ³	ca. 8m ² (Oberfläche der Schrankaußenwände zum Schränkinneren hin)
Einlegeböden (bei 24 Böden/ Schrank)	ca. 0,25 m ³	ca. 24,5 m ²
Lederrücken	ca. 0,04 m ³	ca. 2,9 m ²
Gewebeeinschläge	ca. 0,0001 m ³	ca. 4,8 m ²

Emission von Formaldehyd aus den Schrankaußenwänden⁴⁹

Da laut Immissionsmessungen im Aufbewahrungsschrank der Sammlung Schinkel von den Schrankaußenwänden die höchsten Formaldehydemissionen zu erwarten sind, diese Verbindung aber bei der Gasraumanalyse-GC/MS nicht erfasst werden konnte, wurde die Formaldehydabgabe aus den Schrankaußenwänden nach DIN EN 717–2:1995–01 noch einmal gesondert getestet. Die Untersuchung bestätigte, dass dieses Material Formaldehyd freisetzt, die Emissionsrate betrug im Mittel 1,63 mg/h x m².

Tab. 16: Emissionsraten von Formaldehyd aus den Spanplatten der Schrankaußenwände

	Probe A	Probe B	Mittelwert
Formaldehydabgabe in mg/h x m ²	1,71	1,54	1,63
Dicke [mm]	18,84	18,83	18,84
Rohdichte [kg /m ³]	641	640	641
Holzfeuchte	5,7	5,6	5,7

⁴⁹ Durchführung der instrumentellen Analytik: Gerhard Volland, Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart, Otto-Graf-Institut (OGI).

6.5 Essigsäure- und Ameisensäuregehalt in den Lagerungsmaterialien⁵⁰

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass in den Aufbewahrungsschränken der Sammlung Schinkel die Essigsäurekonzentration auffällig hoch war, wobei Hauptemissionsquellen zwar die Holzwerkstoffe des Schrankes und der Einlegeböden zu sein scheinen, aber auch alle anderen, zur Lagerung eingesetzten Materialien (Zeichnungsmappen, Untersatzkartons) Essigsäure freisetzen. Um das von den jeweiligen Materialien ausgehende Risiko auf die Objekte beurteilen und langfristig wirksame Maßnahmen ergreifen zu können, ist es sinnvoll, nicht nur ihr momentanes Emissionspotential zu kennen, sondern auch die zukünftige Entwicklung ihres Emissionsverhaltens abschätzen zu können. Zu diesem Zweck wurde der Gehalt von Essigsäure in den holz- und papierbasierten Lagerungsmaterialien bestimmt.

Neben Essigsäure wird in der Literatur auch Ameisensäure als typische, aus Holzwerkstoffen (Gibson und Watt 2010) wie auch aus papierbasierten Materialien (Strlič et al. 2011; Ramalho et al. 2009) freigesetzte Verbindung genannt. Es ist zu vermuten, dass auch in den Aufbewahrungsschränken der Sammlung Schinkel flüchtige Ameisensäure in erhöhter Konzentration vorliegt, selbst wenn sie in den bisherigen Untersuchungen aufgrund ihrer hohen Flüchtigkeit nicht erfasst wurde. Um ihre Konzentration dennoch einschätzen zu können, wurde neben Essigsäure auch der Gehalt der Ameisensäure in den Lagerungsmaterialien ermittelt. Auf ihren Essig- und Ameisensäuregehalt hin untersucht wurden die Holzwerkstoffe (Schrankaußenwände und Einlegeböden), die Pappen der Zeichnungsmappen aus den 1845er und aus den 1970er Jahren sowie drei verschiedene Untersatzkartons der Sammlung Schinkel. Zusätzlich wurde ein aus Holzschliff hergestellter, Harz-Alaun geleimter Untersatzkarton als „zur langfristigen Lagerung von Objekten auf Papier ungeeignete Vergleichsprobe“ in die Untersuchungen mit einbezogen.

Methodik

Die Bestimmung des Gehalts der Ameisen- und Essigsäure erfolgte durch Extraktion⁵¹ mit nachfolgender ¹H-NMR-Spektroskopie⁵². Als Extraktionsmittel wurden eine wässrige 0,5%ige Salzsäure und eine 0,5%ige Natriumhydroxid-Lösung eingesetzt. Anhand der Extraktion mit HCl oder NaOH kann der Gehalt der frei im Material verfügbaren Essig- bzw. Ameisensäure wie auch Teile ihrer wasserlöslichen Salze (Formiate bzw. Acetate) bestimmt werden. Dabei erfasst die Extraktion mit NaOH prinzipiell einen höheren Anteil an Säuren bzw. ihrer Salze als die Extraktion durch HCl, und damit einen höheren Anteil der insgesamt potentiell in den Lagerungsmaterialien zur Verfügung stehenden Essig- und Ameisensäure (siehe Abb. 47 und Tab. 17). Nicht möglich ist bei beiden Extraktionsverfahren die Unterscheidung zwischen dem Gehalt freier und durch alkalische Komponenten im Papier neutralisierter

⁵⁰ Durchführung der instrumentellen Analytik: Gerhard Volland und Vladimir Knjasev, Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart, Otto-Graf-Institut (OGI).

⁵¹ Unter Extraktion versteht man ein Trennverfahren, bei dem mit Hilfe eines (festen, flüssigen oder gasförmigen) Extraktionsmittels eine oder mehrere Komponenten (in diesem Fall: Essigsäure und Ameisensäure) aus einem Stoffgemisch oder einem Material, i.e. dem Extraktionsgut (in diesem Fall: die Lagerungsmaterialien), herausgelöst wird (Römpp 1997: 1268).

⁵² Die ¹H-Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) dient der Untersuchung der elektronischen Umgebung einzelner Atome und der Wechselwirkungen mit Nachbaratomen. Sie ermöglicht die Aufklärung der Struktur organischer Verbindungen und die Bestimmung derer Konzentrationen (Römpp 1997: 2937).

Säuren (Calciumacetat, Calciumformiat). Die Quantifizierung der Essig- und Ameisensäuregehalte im Holz erfolgte gegen einen internen Standard (Dichloressigsäure).

Es sei darauf hingewiesen, dass unterschiedliche Extraktionsmethoden zu stark unterschiedlichen Messergebnissen führen. Abb. 47 zeigt, dass aus den Einlegeböden aus Buchenholz je nach Extraktionsverfahren sehr unterschiedliche Mengen an Essigsäure/ Acetaten und Ameisensäure/ Formiaten ermittelt werden, wobei aber der Trend (Verhältnis zwischen Ameisensäure/ Formiaten und Essigsäure/ Acetaten) identisch ist. Ein Vergleich der absoluten Essigsäure- und Ameisensäuregehalte in Holz ist daher nur bei Anwendung der gleichen Extraktionsmethode möglich.

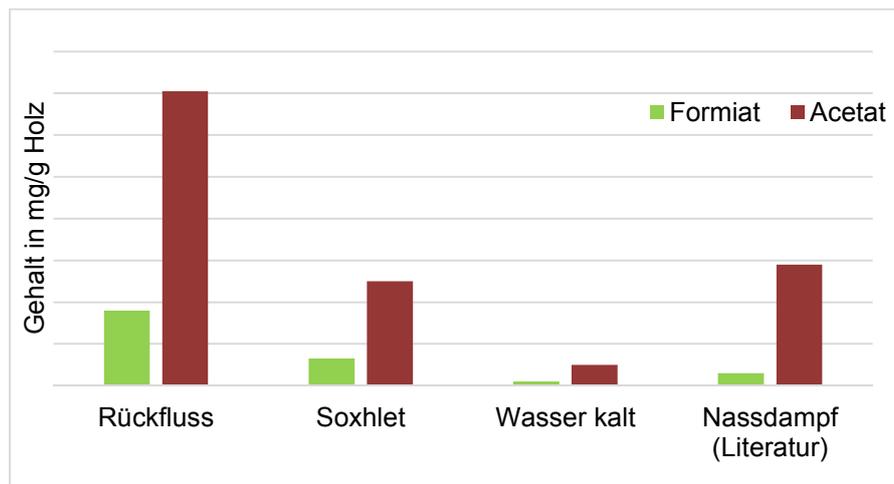


Abb. 47: Ergebnisse unterschiedlicher Extraktionsmethoden zur Ermittlung des Essigsäuregehalts im Einlegeboden aus Buchenholz (Messdaten: Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart, Otto-Graf-Institut)

Ergebnisse

Tab. 17 zeigt die per $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelten Gehalte an Essig- und Ameisensäure bzw. ihrer Salze in den holz- und papierbasierten Schrank- bzw. Lagerungsmaterialien. Dabei wird unterschieden zwischen den Ergebnissen

- einer Extraktion mit 0,5 N HCl (Spalte I), und
- einer Extraktion mit 0,5 N NaOH (Spalte II).

Tab. 17: Gehalte der durch HCl bzw. durch NaOH extrahierten Essigsäure und Ameisensäure bzw. ihrer Salze in den Schrank- und Lagerungsmaterialien, Bestimmung mittels ¹H-NMR in wässriger Lösung (Analytik: Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart, Otto-Graf-Institut).

	I. Gehalt der durch HCl extrahierten Säuren bzw. ihrer Salze		II. Gehalt der durch NaOH extrahierten Säuren bzw. ihrer Salze	
	Essigsäure/ Acetat [mg/g]	Ameisensäure/ Formiat [mg/g]	Essigsäure/ Acetat [mg/g]	Ameisensäure/ Formiat [mg/g]
Materialien des Magazinschranks/Holzwerkstoffe				
Einlegeboden (Buchenholz)	3,2	0,2	50	1,0**
Schranksaußenwand (Melamin-beschichtete Spanplatte)	6 *	< 0,005	35	1,4 **
Papierbasierte Hüllmaterialien				
Untersatzkartons***	0,04	0,013	0,14	0,09
Pappe der Zeichnungsmappe (1970er Jahre), holzhaltig	0,06	0,04	0,13	0,10
Pappe der historischen Zeichnungsmappe (ca. 1845), Hadernpapier	0,05	0,03	0,15	0,09
Untersatzkarton IV (Vergleichsprobe „ungeeignetes Material“), holzhaltig, Harz-Alaun geleimt	0,25	0,02	2,0	0,40

* = Störung durch Polyvinylacetat im Klebstoff nicht auszuschließen

** = Einfluss von Formaldehyd aus formaldehydhaltigen Klebstoffen nicht auszuschließen

*** = ermittelter Durchschnitt aus drei unterschiedlichen, für die Sammlung repräsentativen Untersatzkartons: Untersatzkarton I blaugrau (Stofffärbung), Untersatzkarton II blau (Naturpapier) und Untersatzkarton III braun (Stofffärbung).

In Tab. 18 sind die *Verhältnisse*

- des Gehalts der Essigsäure/ Acetate zum Gehalt der Ameisensäure/ Formiate in den einzelnen Lagerungsmaterialien bei einer Extraktion durch HCl (Spalte I.)
- des Gehalts der Essigsäure/ Acetate zum Gehalt der Ameisensäure/ Formiate in den einzelnen Lagerungsmaterialien bei einer Extraktion durch NaOH (Spalte II.)
- des Gehalts der durch HCl extrahierbaren Essigsäure/ Acetate zum Gehalt der durch NaOH extrahierbaren Essigsäure/ Acetate in den einzelnen Lagerungsmaterialien (Spalte III.)
- des Gehalts der durch HCl extrahierbaren Ameisensäure/ Formiate zum Gehalt der durch NaOH extrahierbaren Ameisensäure/ Formiate in den einzelnen Lagerungsmaterialien (Spalte IV.)

zusammengefasst.

Tab. 18: Verhältnisse zwischen dem Gehalt der durch HCl extrahierbaren Essigsäure/ Acetate bzw. Ameisensäure/ Formiate und dem Gehalt der durch NaOH extrahierbaren Essigsäure/ Acetate bzw. Ameisensäure/ Formiate (aufgerundet auf 0,1)

	I. Verhältnis Essig- säure: Ameisen- säure Extraktion mit HCl	II. Verhältnis Essig- säure: Ameisen- säure Extraktion mit NaOH	III. Essigsäuregehalt, Extraktion mit NaOH : Extraktion mit HCl	IV. Ameisensäuregehalt, Extraktion mit NaOH : Extraktion mit HCl
Einlegeboden (Buchenholz)	16 : 1	50 : 1 **	16 : 1	5 : 1 **
Schrankaußenwand (Melamin-beschichtete Spanplatte)	1200 : 1 *	25 : 1 **	6 : 1 *	280 : 1 **
Untersatzkartons Schinkel	2 : 1	1,6 : 1	3 : 1	4 : 1
Pappe der Zeichnungsmappe (1970er Jahre)	2 : 1	1,3 : 1	2 : 1	3 : 1
Pappe der historischen Zeich- nungsmappe (ca. 1845)	2 : 1	1,7 : 1	3 : 1	3 : 1
Untersatzkarton IV Holzschliff (Vergleichsprobe „un- geeignetes Material“)	12,5 : 1	5 : 1	8 : 1	20 : 1

* = Störung durch Polyvinylacetat im Klebstoff nicht auszuschließen

** = Einfluss von Formaldehyd aus formaldehydhaltigen Klebstoffen nicht auszuschließen

Interpretation

Alle getesteten Lagerungsmaterialien enthalten neben Essigsäure auch Ameisensäure. Da sie zumindest einen Teil dieser Säuren zum Ausgleich des Konzentrationsgleichgewichts an die Umgebung abgeben werden, ist wahrscheinlich, dass auch in den Aufbewahrungsschränken der Sammlung Schinkel flüchtige, aus den Materialien emittierte Ameisensäure vorliegt. Die ermittelten Essigsäuregehalte in den *Holzwerkstoffen*, d.h. in den Einlegeböden und den Schrankaußenwänden (je nach Extraktionsmittel zwischen 50 und 3,2 mg/g) haben zu einer stark erhöhten Konzentration flüchtiger Essigsäure im Schrank geführt. Dementsprechend ist auch damit zu rechnen, dass die Konzentration flüchtiger Ameisensäure im Schrank deutlich erhöht ist, selbst wenn ihr Gehalt in den holzbasierten Schrankmaterialien im Vergleich zu Essigsäure geringer ist.

Der Gehalt an Essigsäure/ Acetate in den *Holzwerkstoffen* ist im Vergleich zu allen *papierbasierten*, zur Lagerung der Sammlung Schinkel zum Einsatz gekommenen *Materialien* (Untersatzkartons, Zeichnungsmappen der 1845er und der 1970er Jahre) wesentlich höher. Dieses Ergebnis stimmt mit den Ergebnissen der Gasraumanalyse überein, bei dem Holz mehr Essigsäure freisetzte als die papierbasierten Materialien, sowie den Untersuchungen der Immissionsituation, bei denen sich der Essigsäuregehalt im Schrank nach dem Hinzufügen der Einlegeböden am deutlichsten erhöhte, nach dem Hinzufügen der Objekte jedoch nicht mehr weiter anstieg.

Zur Abschätzung der Zeitdauer, die benötigt würde, bis sich der Essigsäurevorrat in den Einlegeböden aus Buchenholz erschöpfen und die Emission abnehmen würde, stellt Volland (2012) folgende überschlägige Betrachtung an: „Der Anteil der aus den Einlegeböden emittierten Essigsäure an deren Gesamtkonzentration im Magazinschrank mit Einlegeböden beträgt etwa $3500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Gesamtkonzentration im Schrank ca. $5000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ abzüglich der Konzentration im Schrank ohne Einlegeböden ca. $1500 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Das Luftvolumen im Schrank beträgt ca. 1 m^3 [$2,05 \text{ m(H)} \times 0,85 \text{ m(B)} \times 0,61 \text{ m(T)}$]. Bei einer Fläche eines Einlegebodens von ca. 1 m^2 [$0,85 \text{ m(B)} \times 0,61 \text{ m(T)} \times 2$ (Ober- und Unterseite)] ist die Gesamtfläche aller 20, in einem Schrank enthaltenen Einlegeböden 20 m^2 . Nimmt man das spezifische Gewicht von Holz von $0,8 \text{ g}/\text{cm}^3$ als Anhaltspunkt, beträgt das Gewicht eines Einlegebodens ca. $7,5 \text{ kg}$. Bei einer angenommenen Luftwechselrate von $0,1/\text{h}$ folgt, dass aus den 20 Einlegeböden im Schrank pro Stunde etwa $0,35 \text{ mg}$ Essigsäure pro Stunde emittieren (d.h. $3,5 \text{ mg}$ Essigsäure pro 10 h). Aus einem Einlegeboden werden folglich $175 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Essigsäure pro Stunde freigesetzt. Im Holzbrett liegen nach den Ergebnissen der HCl-Extraktion 3200 mg Essigsäure pro kg Holz mobil vor, damit stehen je Einlegeboden ca. 24.000 mg Essigsäure für die Emission zur Verfügung. Demnach würde die Emission der Essigsäure bei gleichbleibender Emissionsrate die nächsten 150 Jahre anhalten“. Vor diesem Hintergrund ist eine „Auslüftung“ der Schränke zur Eliminierung der momentan verfügbaren VOCs nicht zielführend, ebenso wenig wie die Beibehaltung des bisherigen Zustands, in der Hoffnung, dass sich der Essig- und Ameisensäurevorrat im Holz bald erschöpfen würde (vgl. Kap 3.4).

Auch der Gehalt an Ameisensäure/ Formiaten scheint in den Holzwerkstoffen tendenziell höher zu sein als in den papierbasierten Materialien, sodass die Schrankmaterialien möglicherweise auch als Hauptemissionsquelle für Ameisensäure im Schrank anzusehen sind. Eine eindeutige Aussage kann auch hier aufgrund der möglichen Störung der Ergebnisse durch die Anwesenheit eines formaldehydhaltigen Klebstoffs nicht getroffen werden. Der *verhältnismäßige Anteil* der Ameisensäure/Formiate im Vergleich zu Essigsäure/ Acetaten ist in den papierbasierten Materialien geringer als bei den Holzwerkstoffen, er liegt zwischen dem 1,3- und dem 2-fachen des Ameisensäure-/ Formiatgehalts. Eine Ausnahme bildet der holzschliffhaltige, Harz-Alaun geleimte Untersatzkarton IV, der im Vergleich zu den aus Hadernpapier hergestellten Untersatzkartons I–III einen höheren Gehalt an Essigsäure/Acetaten (das 12,5-fache des Gehalts an Ameisensäure bei Extraktion mit HCl, und das 5-fache bei Extraktion mit NaOH) enthält. Dies bestätigt die Untersuchungen von Ramalho et al. (2009) und Strlič et al. (2011), nach denen Holzschliffpapiere mehr Essigsäure freisetzen als Baumwollpapiere. Unerwarteterweise ähnelt der Gehalt der Essigsäure in der Pappe der Zeichnungsmappen aus den 1970er Jahren dem Gehalt in den historischen Hadernpapieren (Untersatzkartons und Pappen von ca. 1845), obgleich es sich laut Phloroglucintest ebenfalls um ein holzschliffhaltiges Material handelt.

Vergleich der Extraktionsverfahren

Es bestätigte sich, dass durch Verwendung von NaOH als Extraktionsmittel ein höherer Anteil der jeweiligen Säuren/ ihrer Salze extrahiert werden kann als durch HCl. Dabei zeigt sich, dass der in holzbasierten Materialien sowie dem holzhaltigen Untersatzkarton enthaltene Essigsäure-/ Acetatanteil besser durch NaOH zu extrahieren ist als der Anteil der in papierbasierten Materialien enthaltenen Essigsäure/ Acetate. Diese Tendenz scheint auch bei Ameisensäure zu bestehen, wenn auch hier aufgrund möglicher Störungen durch die Anwesenheit eines formaldehydhaltigen Klebstoffs keine eindeutige Aussage getroffen werden kann.

6.6 Anteil flüchtiger Essig- und Ameisensäure am TVOC-Gehalt⁵³

Parallel zur Bestimmung von Essigsäure bzw. deren Acetaten und Ameisensäure bzw. Formiaten wurde der prozentuale Anteil der aus den Lagerungsmaterialien emittierten Essig- bzw. Ameisensäure an der Gesamtheit aller freigesetzten, flüchtigen organischen Verbindungen (TVOC, entspricht 100%) mittels Direktthermodesorption ermittelt.

Methodik

Bei der Direktthermodesorption wird das Probenmaterial erhitzt (in diesem Fall für 5 min auf 100°C), sodass die flüchtigen organischen Komponenten freigesetzt werden, und anschließend per GC/MS-LR identifiziert und quantifiziert.

Ergebnisse und Interpretation

Tab. 19 zeigt den prozentualen Anteil der flüchtigen Essig- bzw. Ameisensäure am Gesamtgehalt aller, aus den jeweiligen Testmaterialien emittierter VOCs:

Tab. 19: Zusammensetzung der bei 100 °C und 5 min aus den Materialien austreibbaren VOCs; Anteile in % der Gesamtemission (Durchführung der instrumentellen Analytik: Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart, Otto-Graf-Institut).

	Anteile an flüchtigen VOCs aus dem Material (\sum VOC = 100%)		
	Anteil Essigsäure	Anteil Ameisensäure	Anteil anderer VOCs
Materialien des Magazinschranks/ Holzwerkstoffe			
Einlegeboden (Buchenholz)	71%	8%	22% Terpene, KW, Aldehyde
Schranksaußenwand (Melamin-beschichtete Spanplatte)	13%	1%	86% Terpene, KW, Aldehyde
Papierbasierte Hüllmaterialien			
Untersatzkarton I–III (Durchschnitt)	20%	2%	78% Säureester
Untersatzkarton IV (Vergleichsprobe ungeeignetes Material), holzhaltig, Harz-Alaun geleimt	19%	2%	79% Säureester
Pappe der Zeichnungsmappe (1970er Jahre) (holzhaltig)	69%	3%	27% Terpene, KW, Aldehyde
Pappe der historischen Zeichnungsmappe (ca. 1845), Haderpapier	40%	4%	57% Terpene, KW, Aldehyde

⁵³ Durchführung der instrumentellen Analytik: Gerhard Volland und Vladimir Knjasev, Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart, Otto-Graf-Institut (OGI)

Einlegeböden

Der Anteil der aus den Einlegeböden freigesetzten flüchtigen Essigsäure vom Gesamtgehalt aller flüchtigen VOCs (= TVOC) ist mit 71% hoch, der Anteil der flüchtigen Ameisensäure liegt bei 8%. Bei den restlichen 22% VOCs handelt es sich um Terpene, Aldehyde und weitere Kohlenwasserstoffe. Dies bestätigt die Ausführungen Ohlmeyers et al. (2008), nach denen der in Laubhölzern enthaltene Terpenanteil relativ gering ist, und aus gealtertem Laubholz hauptsächlich Essigsäure freigesetzt wird (vgl. Kap. 3.3).

Schrankaußenwände

Der Anteil der aus den Schrankaußenwänden emittierten organischen Säuren an den TVOCs ist mit 13% Essigsäure und 1% Ameisensäure wesentlich geringer als bei den Einlegeböden. Dieses Ergebnis stimmt mit den Immissionsmessungen im Schrank überein, bei denen die Einlegeböden einen größeren Einfluss auf die Anreicherung von Essigsäure im Schrank haben als die Schrankaußenwände. Der Hauptanteil (86%) der Emissionen besteht aus Terpenen, und daneben auch aus Aldehyden und anderen Kohlenwasserstoffen, was nach Ohlmeyer et al. (2008) darauf hindeutet, dass zur Verarbeitung der Schrankaußenwände Nadelholz eingesetzt wurde.

Untersatzkartons

Der Anteil der flüchtigen Essigsäure an der Gesamtheit aller freigesetzten Stoffe ist bei allen Untersatzkartons, die zur Lagerung der Sammlung Schinkel verwendet wurden, wie auch dem holzschliffhaltigen Untersatzkarton mit 15% bis 29% wesentlich geringer als bei den Einlegeböden aus Buchenholz und entspricht in etwa dem der Schrankaußenwände. Die Emission der Ameisensäure macht einen Anteil von 2–3% der emittierten TVOCs aus, den größten Anteil bildeten Säureester mit 70% bis 83%. Über deren Entstehung und genauere Zusammensetzung kann keine Aussage getroffen werden.

Pappen der Zeichnungsmappen

Wesentlich höher als bei den Untersatzkartons ist der Essigsäureanteil bei den beiden Pappen der Zeichnungsmappen aus den 1845er Jahren (40%) wie auch aus den 1970er Jahren (69%). Der verhältnismäßige Anteil der Ameisensäure ist dagegen mit 4% bzw. 3% mit den Untersatzkartons vergleichbar. Der Anteil der Terpene, Aldehyde und anderer Kohlenwasserstoffe ist bei der Pappe der Zeichnungsmappe aus den 1970er Jahren mit 27%, bzw. bei den historischen Zeichnungsmappen mit 57% verhältnismäßig niedrig.

6.7 Konzentration flüchtiger Ameisensäure im Magazinschrank

In den Untersuchungen der Immissionssituation im Aufbewahrungsschrank wie auch der Emissionen aus den einzelnen Lagerungsmaterialien konnte flüchtige Ameisensäure nicht erfasst werden. Zugleich lassen die Messungen der Gehalte an Ameisensäure/ Formiaten in den Lagerungsmaterialien selbst vermuten, dass neben Essigsäure auch Ameisensäure aus den Materialien freigesetzt wird und damit in Gasform im Schrank vorliegt. Volland (2012) leitet aus den bisherigen Untersuchungen verbunden mit einer Literaturlauswertung folgende Schlussfolgerung zur Konzentration flüchtiger Ameisensäure im Schrank der Sammlung Schinkel ab: „Die Untersuchungen zeigten, dass neben Essigsäure auch Ameisensäure als relevanter Teil der Kontamination der Luft im Magazinschrank anzusehen ist, obwohl sie methodenbedingt bei den Untersuchungen zur Bestimmung der Luftinhaltsstoffe nicht mit erfasst wurde. In der Literatur existieren mehrere Daten zum Verhältnis von in Holzwerkstoffen enthaltenen oder aus ihnen freigesetzter Essigsäure zu Ameisensäure. In Verbindung mit den vorliegenden Ergebnissen zu den Gehalten an Essigsäure/ Acetaten und Ameisensäure/ Formiaten in den zur Lagerung der Sammlung Schinkel eingesetzten Holzwerkstoffen erlauben sie in Annäherung eine Ableitung der Konzentration flüchtiger Ameisensäure in der Luft der Magazinschränke aus den gemessenen Essigsäurekonzentrationen. Chiavari et al. (2008), Dremetsika et al. (2005) und Niklasson et al. (2008) ermittelten die Konzentration flüchtiger Essigsäure bzw. Ameisensäure in Umgebungen mit Holzwerkstoffen bzw. innerhalb hölzerner Behältnisse. Die Ergebnisse sind in Tab. 20 einander gegenübergestellt.

Tab. 20: Verhältnis von Essigsäure zu Ameisensäure in Umgebungen mit Holzwerkstoffen bzw. innerhalb hölzerner Aufbewahrungsgefäße; Quellen: [1] = Chiavari et al. (2008), [2] = Dremetsika et al. (2005), [3] = A. Niklasson et al. (2008)

Essigsäure	Ameisensäure	Verhältnis Essigsäure zu Ameisensäure	Quellen
Konzentration in µg/m³			
1842	478	3,8 : 1	[1]
3592	334	10,7 : 1	[1]
1282	268	4,8 : 1	[1]
477	130	3,7 : 1	[1]
255	148	1,7 : 1	[2]
180	30	6 : 1	[2]
520	100	5,2 : 1	[2]
810	80	10 : 1	[2]
890	180	5 : 1	[2]
1000	140	7,1 : 1	[2]
190	40	4,8 : 1	[2]
1100	110	10 : 1	[2]
940	100	9,4 : 1	[2]
600	117	5,1 : 1	[3]

Jung und Roffael (2001: 154) untersuchten den Essig- bzw. Ameisensäuregehalt in den Spänen unterschiedlicher Holzarten. Die Ergebnisse werden in der nachfolgenden Tab. 21 mit den Ergebnissen der hier vorliegenden Arbeit verglichen:

Tab. 21: Publierte Gehalte an Essigsäure und Ameisensäure (Quelle [4]: Jung und Roffael 2001: 154) und in den eigenen, an den Holzwerkstoffen der Aufbewahrungsschränke/ der Einlegeböden der Sammlung Schinkel durchgeführten Messungen.

Holzart Probe	Essigsäure	Ameisensäure	Verhältnis Essigsäure zu Ameisensäure	Literatur
Konzentration in mg/g Holz				
Buche	5,95	0,59	10 : 1	[4]
Eiche	6,79	0,59	11,5 : 1	[4]
Fichte	3,18	1,48	2,1 : 1	[4]
Einlegeboden (Buchenholz) vgl. Tab. 4	3,2	0,2	16 : 1	-
Anteil an VOCs – Gesamtergebnis Direkt-Thermodesorption				
Einlegeboden (Buchenholz) vgl. Tab. 6	71%	8%	9 : 1	–
Schränkaußenwand (Spanplatte) vgl. Tab. 6	13%	1%	13 : 1	–

Berücksichtigt man alle, in Tab. 20 und Tab. 21 aufgeführten Verhältnisse von Essigsäure zu Ameisensäure, beträgt das Verhältnis im Mittel 7,5 : 1, mit einer Schwankungsbreite von 3,9 mg/m³(abs.) entsprechend 50%. Nimmt man diese Daten als Grundlage für die Abschätzung des Gehalts an Ameisensäure in der Luft der Magazinschränke, so lässt sich ein Gehalt an Ameisensäure in der Luft im Magazinschrank mit hölzernen Einlegeböden von im Mittel 0,65 mg/m³, also ca. 0,7mg/m³ ableiten (vgl. Tab. 22).“ (Volland 2012)

Tab. 22: Abschätzung der Gehalte an Ameisensäure in der Luft in den Magazinschränken auf Basis des Verhältnisses von Essigsäure zu Ameisensäure (Proportionalitätsfaktor) (vgl. Tab. 20 und Tab. 21) einschließlich der Schwankungsbreite, und der mittleren Gehalte an Essigsäure in der Luft im Lagerschrank mit und ohne Einlegeböden (s = Standardabweichung)

		Magazinschränke ohne hölzerne Einlegeböden	Magazinschränke mit hölzernen Einlegeböden
		Gehalt in mg/m ³	
	Essigsäuregehalt	1,7	4,9
Abschätzung des Gehalts an Ameisensäure			
		Gehalt in mg/m ³	
	Proportionalitätsfaktor		
	Mittelwert	0,2	0,65
	Mittelwert – 1 s	0,5	1,3
	Mittelwert + 1 s	0,15	0,4

6.8 Aufnahme flüchtiger Essig- und Ameisensäure durch Papier⁵⁴

Die Konzentration flüchtiger Essigsäure im Magazinschrank der Sammlung Schinkel war mit ca. 4900 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (siehe Tab. 11) hoch, daneben war auch mit einer hohen Konzentration flüchtiger Ameisensäure von ca. 700 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ zu rechnen (Kap. 6.7). Diese Werte erscheinen im Vergleich zu den in der Literatur genannten, in musealen Sammlungen üblichen Konzentrationen extrem hoch (vgl. Tab. 3, Kap. 4). Die hohen Konzentrationen organischer Säuren im Schrankinnenraum werden sich auch auf deren Gehalt in den originalen Objekten auswirken, da Papier als poröses Material VOCs aus der Umgebung zur Einstellung des Konzentrationsgleichgewichts aufnimmt (siehe auch Kap. 3.1). Dieses Kapitel widmet sich der Untersuchung des Aufnahmeverhaltens von Papieren mit unterschiedlichen Eigenschaften gegenüber flüchtiger Essig- und Ameisensäure in der vorliegenden Lagerungssituation.

Versuchsaufbau

Zur Untersuchung des Aufnahmeverhaltens von Papier gegenüber flüchtigen organischen Säuren wurden mehrere Papiere unterschiedlicher Zusammensetzung und Verarbeitung sowie unterschiedlichen Alters (siehe Tab. 23) in zwei Messkampagnen im Sommer 2011 (Messkampagne I) und im Winter 2011/2012 (Messkampagne II) im vollständig mit Einlegeböden, Zeichnungsmappen und Objekten befüllten Magazinschrank exponiert. Messkampagne II diente der Verifizierung der Ergebnisse unter Berücksichtigung möglicher jahreszeitlicher Unterschiede. Die Testpapiere wurden an der (nicht mit Cordstoff bezogenen) Unterseite der Einlegeböden so aufgehängt, dass sie mit keinem der Schrank- oder Lagerungsmaterialien in direkten Kontakt kamen und eine Übertragung organischer Säuren somit nur über die Luft möglich war (Abb. 48). Nach einer, zwei, drei und vier Wochen (Messkampagne I), bzw. einer, zwei, drei und sechs Wochen (Messkampagne II) wurde dem Schrank jeweils ein Papier jeden Typs entnommen. Zudem wurde von jedem Papiertyp eine Referenzprobe zurückbehalten, die nicht im Schrank ausgehängt wurde. Die Papiere wurden nach ihrer Entnahme in Aluminiumfolie eingerollt, in Polyethylen-tüten luftdicht verschlossen und zur Untersuchung an das Otto-Graf-Institut der Materialprüfungsanstalt, Universität Stuttgart, gesendet. Ein weiterer Teil der Papiere wurde zur Bestimmung des Oberflächen-pH-Werts und des pHs im Kaltextrakt am Kupferstichkabinett zurückbehalten.



Abb. 48: Die Testpapiere wurden in dem befüllten Schrank so aufgehängt, dass sie mit keinem der Lagerungsmaterialien (Mappen: braun; Regalbrettern: grau) in Berührung kamen.

⁵⁴ Durchführung der instrumentellen Analytik: Gerhard Volland und Vladimir Knjasev, Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart, Otto-Graf-Institut (OGI).

Tab. 23: Testpapiere, an denen die Aufnahme von Essig- und Ameisensäure aus dem Magazinschrank getestet wurde. Die in Anführungszeichen genannten Begriffe sind Herstellerangaben.

	Papier	Rohstoff	Leimung/ Oberflächenbehandlung	Alkalische Reserve	Grammatur	Ausgangs-pH im Kaltextrakt	Oberflächen pH
1	Historisches Hadernpapier , um 1800, ähnlich den Papieren Schinkels	Hadern (Textilien) mit einem geringen Anteil verholzter Fasern	tierischer Leim unter Zugabe von Alaun, mechanische Glättung	vermutlich gering oder nicht vorhanden ⁵⁵	ca. 90g/m ³	4,60	4,5
2	Whatman-Nr. 1 Filterpapier	99% alpha-Cellulose	keine Leimung keine weiteren Zusatzstoffe keine Glättung	nicht vorhanden	88 g/m ²	6,5	6,8
3	Zeitgenössisches Kopierpapier ⁵⁶	„holzfreies“ Papier (weitgehend ligninfrei, bis max. 5% w/w Holzstoffgehalt)	Unbekannt	ca. 20% (PCC ⁵⁷)	80 g/m ²	7,9	8,4
4	Archivkarton ⁵⁸	100% alpha-Cellulose	kalandrierte Oberfläche Verarbeitung mit vinylacetatbasiertem Dispersionsklebstoff	mind. 3% (GCC ⁵⁹)	ca. 240 g/m ²	7,6	7,3
5	Papier mit alkalischem Oberflächenstrich ⁶⁰	100% „Zellstoff“	Papier „neutral geleimt“ Bindemittel des Oberflächenstrichs: Styrol-Butadien und Acrylat, Dispergierung mit „Polysalz“	Oberflächenstrich aus Calciumcarbonat	150 g/m ²	8,4	8,9

⁵⁵ Vermutung basierend auf dem niedrigen Ausgangs-pH-Wert des Papiers

⁵⁶ Bezug 2010: Bürobedarf Thüringen, Art. OCÉ Copy Paper 80, Art. 99840454

⁵⁷ Precipitated calcium carbonate (PCC): synthetisches Calciumcarbonat, das durch Fällung nach dem Kalkmilch-, Soda- oder Calciumchloridverfahren hergestellt wird. Der pH von PCC ist höher als der von GCC, vermutlich aufgrund der unvollständigen Umwandlung des Calciumhydroxids zu Calciumcarbonat (Damm 2005, 17–20).

⁵⁸ Bezug 2010: Klug Conservation, Immenstadt, Art. 048/130

⁵⁹ Ground calcium carbonate (GCC): natürlich vorkommendes Calciumcarbonat, das durch die Aufbereitung von Kreide, Kalkstein und Marmor gewonnen wird.

⁶⁰ Bezug 2011: Klug Conservation, Immenstadt, ohne Art. Nr.

Methodik

Die quantitative Bestimmung der in den Papieren enthaltenen Essig- bzw. Ameisensäure vor und nach Exposition im Schrank erfolgte mit $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nach Extraktion mit 0,5 N Salzsäure (HCl) sowie 0,5 N Natronlauge (NaOH) (siehe Kap. 6.5). Die mechanisch zerkleinerten Papierproben wurden in einem geschlossenen Gefäß mit den Extraktionsmitteln übergossen und 48 h bei Raumtemperatur geschüttelt. Die Quantifizierung erfolgte gegen einen internen Standard (Dichloressigsäure).

Bestimmung der pH-Werte

Da anzunehmen ist, dass sich die Aufnahme bzw. die Abgabe flüchtiger organischer Säuren auch in einem Absinken/ Ansteigen den pH-Werts des Papiers äußert, wurde der pH der Papiere im Kaltextrakt nach DIN ISO 53124 wie auch der Oberflächen-pH nach TAPPI T529 direkt nach der jeweiligen Entnahme aus dem Magazinschrank bestimmt. Die Bestimmung der pH-Werte wurde je zweimal pro Testpapier durchgeführt und der Mittelwert aus beiden Messergebnissen ermittelt.

Ergebnisse

Tab. 24 zeigt die Ausgangs-pH-Werte sowie die Ausgangsgehalte der Essigsäure/ Acetate und Ameisensäure/ Formiate in den Referenzproben vor Exposition im Schrank.

Tab. 24: Ausgangs-pH-Werte und Ausgangsgehalte der Essigsäure/ Acetate und Ameisensäure/ Formiate in den Referenzproben vor ihrer Exposition im Schrank (Analytik: Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart, Otto-Graf-Institut).

	Extraktion mit HCl		Extraktion mit NaOH	
	Kampagne I	Kampagne II	Kampagne I	Kampagne II
Whatman-Nr. 1 Filterpapier				
pH im Kaltextrakt	6,5			
Oberflächen-pH	6,8			
Essigsäure/ Acetat [mg/g]	0,02	0,03	0,08	0,03
Ameisensäure/ Formiat [mg/g]	0,02	0,01	0,14	0,03
Historisches, oberflächlich gelatinegeleimtes Hadernpapier				
pH im Kaltextrakt	4,6			
Oberflächen-pH	4,5			
Essigsäure/ Acetat [mg/g]	0,11	0,02	0,12	0,16
Ameisensäure/ Formiat [mg/g]	0,18	0,1	0,19	0,35
zeitgenössisches Kopierpapier				
pH im Kaltextrakt	7,9			
Oberflächen-pH	8,4			
Essigsäure/ Acetat [mg/g]	0,25	0,15	0,29	0,20
Ameisensäure/ Formiat [mg/g]	0,36	0,13	0,51	0,22
Archivkarton mit alkalischer Reserve				
pH im Kaltextrakt	7,6			
Oberflächen-pH	7,3			
Essigsäure/ Acetat [mg/g]	0,07	0,25	0,11	0,3
Ameisensäure/ Formiat [mg/g]	0,11	0,28	0,30	0,50

Alkalisch gestrichenes Papier				
pH im Kaltextrakt	8,4			
Oberflächen-pH	8,9			
Essigsäure/ Acetat [mg/g]	n.e.	0,17	n.e.	0,23
Ameisensäure/ Formiat [mg/g]	n.e.	0,14	n.e.	0,17

n.e. = nicht erfasst

In den folgenden Abbildungen 49–67 und Tabellen 25–29 dargestellt sind⁶¹:

- a) Der Verlauf der Aufnahme von Essigsäure (Abb. 49, 53, 56, 60, 64) und Ameisensäure (Abb. 51, 54, 58, 62, 66) durch die jeweiligen Papiere während einer ein-, zwei-, drei- und vier- bzw. sechswöchigen Exposition im Schrank. Die Werte (angegeben in mg/g) entsprechen dem Verlauf der aus den jeweiligen Papieren extrahierten Essigsäure/ Acetate und Ameisensäure/ Formiate *abzüglich* ihres Anfangsgehalts in den Papieren (siehe Tab. 24). Es werden die in Messkampagne I („Sommer 2011“) und Messkampagne II („Winter 2011/2012“) ermittelten Werte angegeben.
- b) Eine Gegenüberstellung der Menge der durch die jeweiligen Papiere aufgenommenen Essigsäure (Abb. 50, 55, 57, 61 und 65) bzw. Ameisensäure nach einer ein- und einer vier- bzw. sechswöchigen Exposition im Schrank (Abb. 52, 55, 59, 63 und 67).
- c) Die jeweils durchschnittliche, bei Exposition I und II sowie durch Extraktion mit HCl und NaOH ermittelte Aufnahme von Essigsäure bzw. Ameisensäure durch das jeweilige Papier nach ein, zwei, drei und vier bzw. sechs Wochen (Tab. 25–29). Die Ergebnisse der Extraktion nach vier bzw. sechs Wochen wurden dabei zusammengefasst. Durch diese Gegenüberstellung lässt sich das Verhältnis der Menge der aufgenommenen Essigsäure zur aufgenommenen Ameisensäure abschätzen.

⁶¹ Durchführung der instrumentellen Analytik: Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart, Otto-Graf-Institut

Zeitgenössisches Kopierpapier Essigsäure

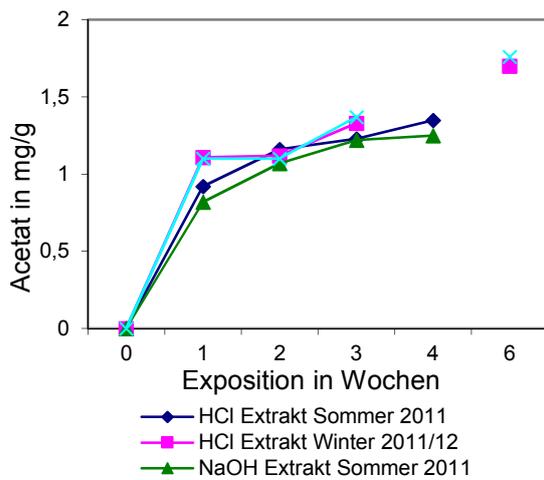


Abb. 49 Menge der durch Kopierpapier aufgenommenen Essigsäure nach einer Exposition im Magazinschrank bei einer Essigsäurekonzentration von durchschnittlich $4,7 \text{ mg/m}^3$.

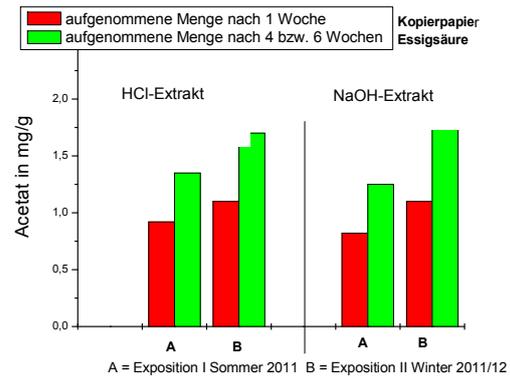


Abb. 50: Vergleich der Menge der durch Kopierpapier aufgenommenen Essigsäure nach einer ein- und vier- bzw. sechswöchigen Exposition im Schrank.

Ameisensäure

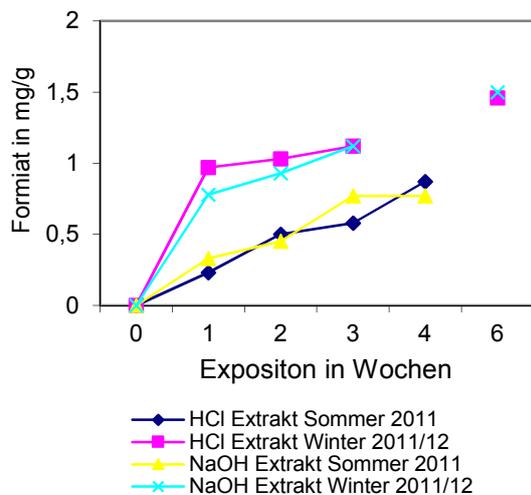


Abb. 51: Menge der durch Kopierpapier aufgenommenen Ameisensäure nach einer Exposition im Magazinschrank bei einer Ameisensäurekonzentration von geschätzt $0,7 \text{ mg/m}^3$.

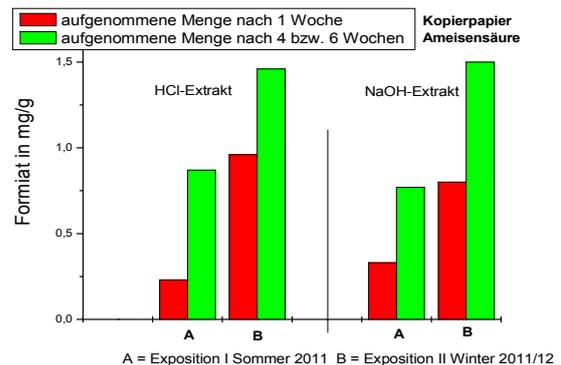


Abb. 52: Vergleich der Menge der durch Kopierpapier aufgenommenen Ameisensäure/Formiate nach einer ein- und vier- bzw. sechswöchigen Exposition im Schrank.

Tab. 25: Durchschnittliche, bei Exposition I und II sowie durch Extraktion mit HCl und NaOH ermittelte Aufnahme von Essigsäure bzw. Ameisensäure durch Kopierpapier

	Essigsäure	Ameisensäure	Verhältnis Essigsäure : Ameisensäure
1 Woche	0,98	0,5775	1,70 : 1
2 Wochen	1,11	0,73	1,52 : 1
3 Wochen	1,29	0,89	1,45 : 1
4 bzw. 6 Wochen	1,52	1,15	1,32 : 1

Gestrichenes Papier
Essigsäure

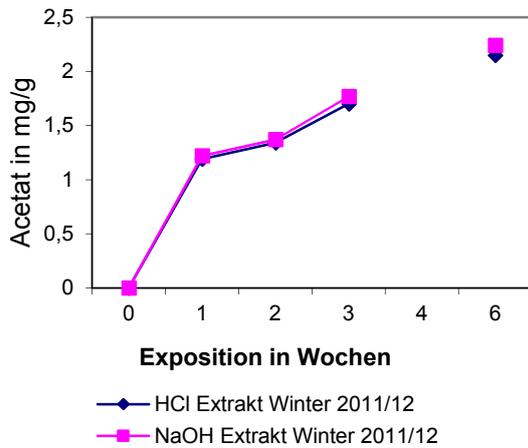


Abb. 53: Menge der durch alkalisch gestrichenes Papier aufgenommenen Essigsäure nach einer Exposition im Magazinschrank bei einer Essigsäurekonzentration von durchschnittlich 4,7 mg/m³ (nur Winter 2011).

Ameisensäure

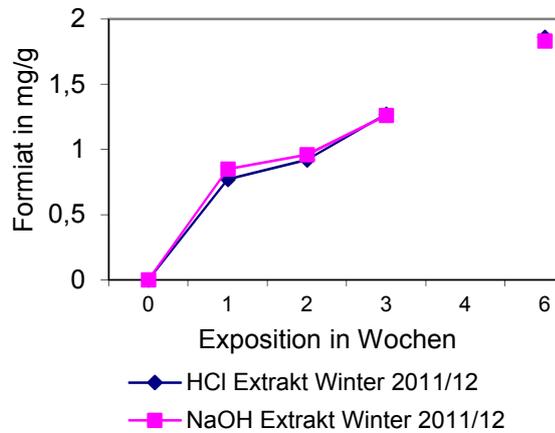


Abb. 54: Menge der durch alkalisch gestrichenes Papier aufgenommenen Ameisensäure nach einer Exposition im Magazinschrank bei einer Ameisensäurekonzentration von durchschnittlich 0,7 mg/m³ (nur Winter 2011).

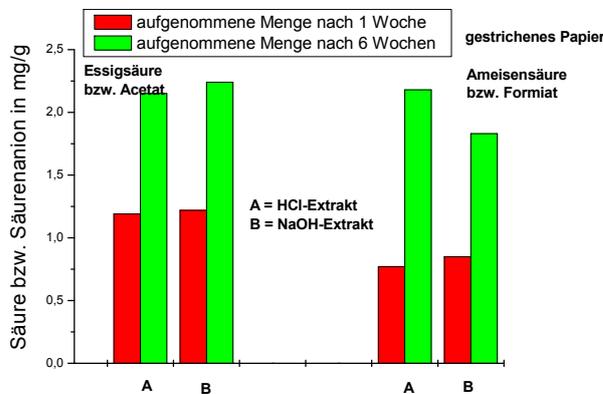


Abb. 55: Vergleich der Menge der durch alkalisch gestrichenes Papier aufgenommenen Essigsäure sowie Ameisensäure nach einer ein- und vier- bzw. sechs-wöchigen Exposition im Schrank.

Tab. 26: Durchschnittliche, bei Exposition I und II sowie durch Extraktion mit HCl und NaOH ermittelte Aufnahme von Essigsäure bzw. Ameisensäure durch gestrichenes Papier

	Essigsäure [mg/g]	Ameisensäure [mg/g]	Verhältnis Essigsäure : Ameisensäure
1 Woche	1,19	0,81	1,47 : 1
2 Wochen	1,34	0,94	1,43 : 1
3 Wochen	1,70	1,27	1,30 : 1

4 bzw. 6 Wochen	2,15	1,85	1,16 : 1
-----------------	------	------	----------

**Archivkarton
Essigsäure**

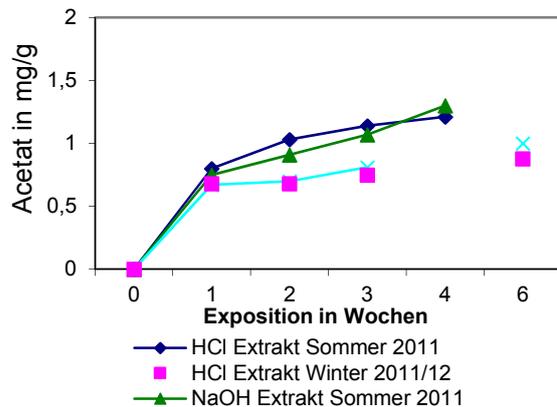


Abb. 56: Menge der durch den Archivkarton aufgenommenen Essigsäure nach einer Exposition im Magazinschrank bei einer Essigsäurekonzentration von durchschnittlich 4,7 mg/m³.

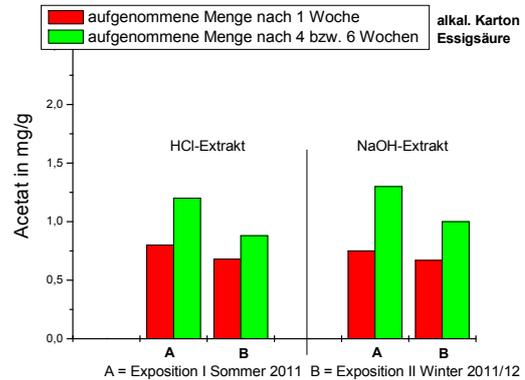


Abb. 57: Vergleich der Menge der durch den Archivkarton aufgenommenen Essigsäure nach einer ein- und vier- bzw. sechswöchigen Exposition im Schrank.

Ameisensäure

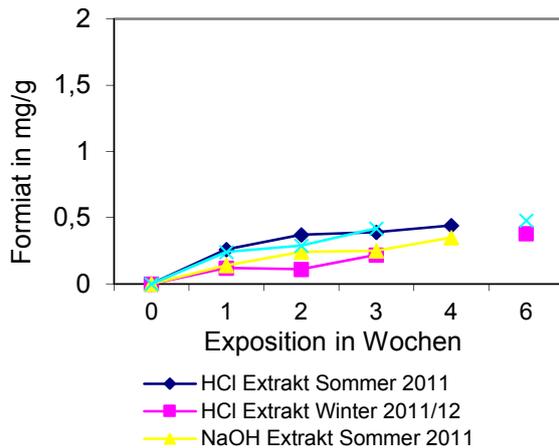


Abb. 58: Menge der durch den Archivkarton aufgenommenen Ameisensäure nach einer Exposition im Magazinschrank bei einer Ameisensäurekonzentration von geschätzt 0,7 mg/m³.

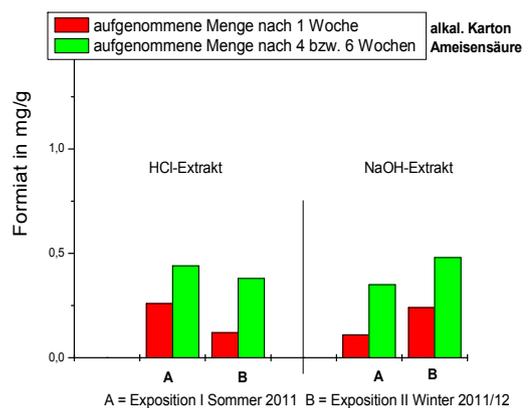


Abb. 59: Vergleich der Menge der durch Archivkarton aufgenommenen Ameisensäure nach einer ein- und vier- bzw. sechswöchigen Exposition im Schrank.

Tab. 27: Durchschnittliche, bei Exposition I und II sowie durch Extraktion mit HCl und NaOH ermittelte Aufnahme von Essigsäure bzw. Ameisensäure durch Archivkarton

	Essigsäure [mg/g]	Ameisensäure [mg/g]	Verhältnis Essigsäure : Ameisensäure
1 Woche	0,73	0,19	3,84 : 1
2 Wochen	0,83	0,25	3,32 : 1
3 Wochen	0,94	0,32	2,94 : 1
4 bzw. 6 Wochen	1,10	0,41	2,68 : 1

Whatman-Nr. 1 Filterpapier
Essigsäure

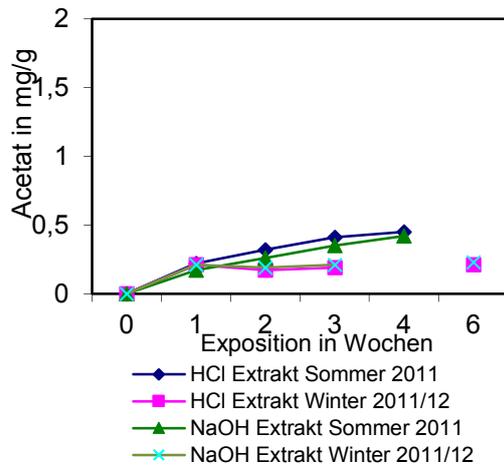


Abb. 60: Menge der durch Whatman-Nr. 1 Papier aufgenommenen Essigsäure nach einer Exposition im Magazinschrank bei einer Essigsäurekonzentration von durchschnittlich 4,7 mg/m³.

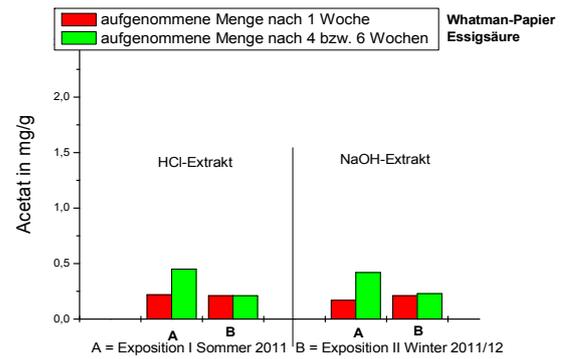


Abb. 61: Vergleich der Menge der durch Whatmanpapier aufgenommenen Essigsäure nach einer ein- und vier- bzw. sechswöchigen Exposition im Schrank.

Ameisensäure

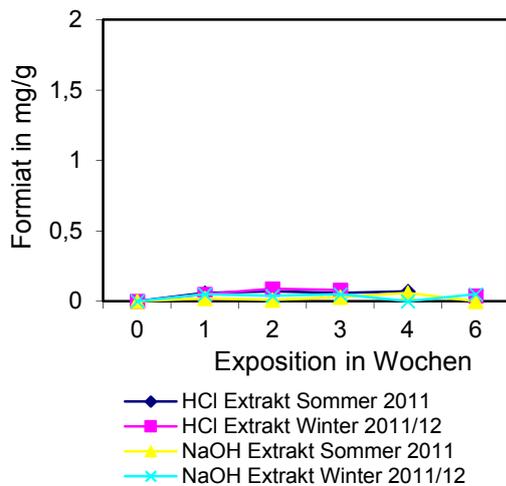


Abb. 62: Menge der durch Whatman-Nr. 1 Papier aufgenommenen Ameisensäure nach einer Exposition im Magazinschrank bei einer Ameisensäurekonzentration von geschätzt 0,7 mg/m³.

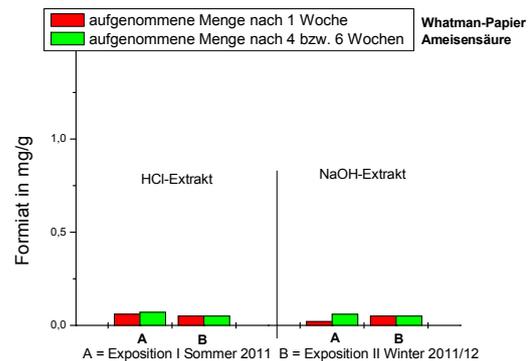


Abb. 63: Vergleich der Menge der durch Whatmanpapier aufgenommenen Ameisensäure nach einer ein- und vier- bzw. sechswöchigen Exposition im Schrank.

Tab. 28: Durchschnittliche, bei Exposition I und II sowie durch Extraktion mit HCl und NaOH ermittelte Aufnahme von Essigsäure bzw. Ameisensäure durch Whatman-Nr. 1 Filterpapier

	Essigsäure [mg/g]	Ameisensäure [mg/g]	Verhältnis Essigsäure : Ameisensäure
1 Woche	0,20	0,05	4 : 1
2 Wochen	0,24	0,05	4,8 : 1
3 Wochen	0,29	0,06	4,17 : 1
4 bzw. 6 Wochen	0,33	0,6	5,5 : 1

Historisches Hadernpapier Essigsäure

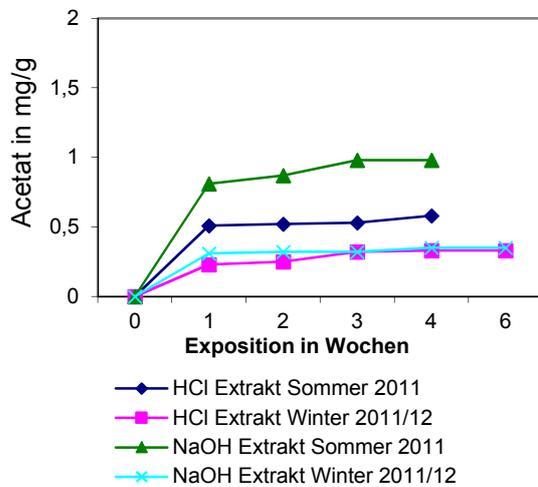


Abb. 64: Menge der durch historisches Hadernpapier aufgenommenen Essigsäure nach einer Exposition im Magazinschrank bei einer Essigsäurekonzentration von durchschnittlich 4,7 mg/m³.

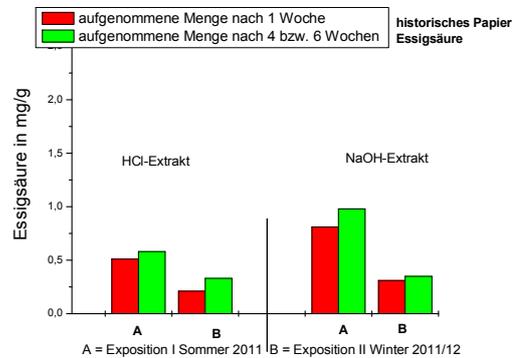


Abb. 65: Vergleich der Menge der durch historisches Hadernpapier aufgenommenen Essigsäure nach einer ein- und vier- bzw. sechswöchigen Exposition im Schrank.

Ameisensäure

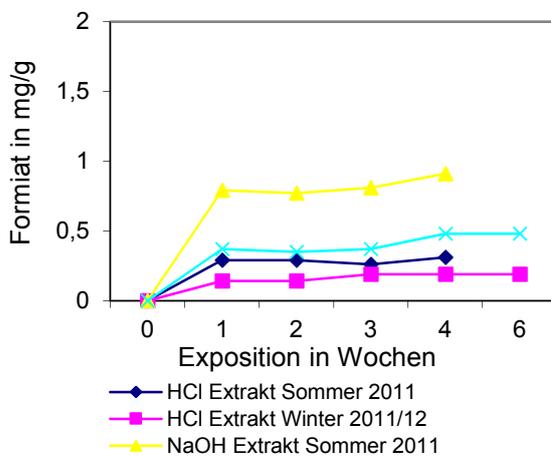


Abb. 66: Menge der durch historisches Hadernpapier aufgenommenen Ameisensäure nach einer Exposition im Magazinschrank bei einer Ameisensäurekonzentration von geschätzt 0,7 mg/m³.

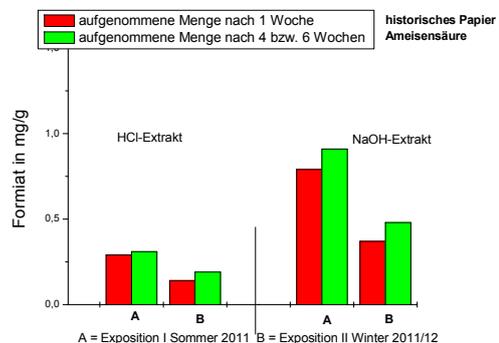


Abb. 67: Vergleich der Menge der durch historisches Hadernpapier aufgenommenen Ameisensäure nach einer und nach vier- bzw. sechswöchiger Exposition im Schrank.

Tab. 29: Durchschnittliche, bei Exposition I und II sowie durch Extraktion mit HCl und NaOH ermittelte Aufnahme von Essigsäure bzw. Ameisensäure durch historisches Hadernpapier

	Essigsäure [mg/g]	Ameisensäure [mg/g]	Verhältnis Essigsäure : Ameisensäure
1 Woche	0,45	0,40	1,13 : 1
2 Wochen	0,49	0,39	1,26 : 1
3 Wochen	0,54	0,41	1,32 : 1
4 bzw. 6 Wochen	0,56	0,47	1,19 : 1

Ergebnisse der pH-Wert Messungen

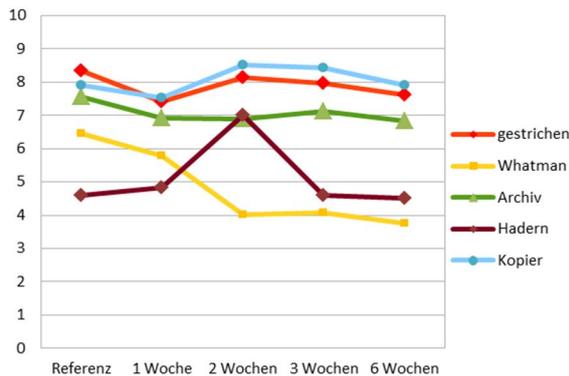


Abb. 68: Entwicklung des pH-Werts im Kaltextrakt während der Exposition im Magazinschrank⁶²

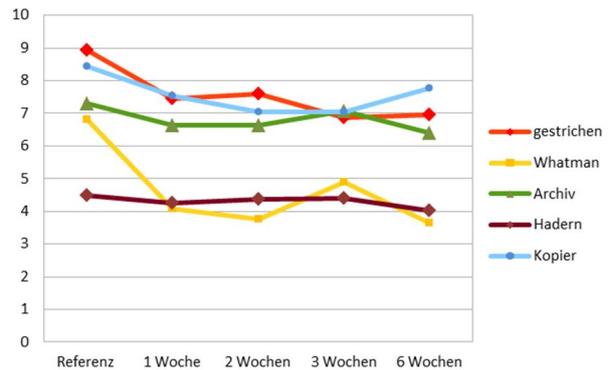


Abb. 69: Entwicklung des Oberflächen-pH-Werts während der Exposition im Magazinschrank

Die Ausgangs-pH-Werte liegen bei Kopierpapier, gestrichenem Papier und Archivkarton im alkalischen Bereich, was zu erwarten war, da diese Papiere mit einer alkalischen Reserve ausgestattet sind. Der Oberflächen-pH des Whatmanpapiers liegt bei 7,0, der pH im Kaltextrakt ist etwas niedriger. Das historische Hadernpapier weist einen pH-Wert von ca. 4,5 (im Kaltextrakt und auf der Oberfläche) auf. Die Exposition der Papiere im Schrank, das heißt in einer Umgebung mit einer hohen Konzentration flüchtiger Essig- und Ameisensäure wirkt sich unterschiedlich auf deren pH aus. Bei allen Papieren sinkt der Oberflächen-pH leicht ab, während der pH im Kaltextrakt bei dem alkalisch gestrichenen Papier, dem Archivkarton und dem Kopierpapier im Rahmen möglicher Messgenauigkeiten in etwa konstant bleibt. Auch der pH-Wert des Hadernpapiers bleibt, unter der Annahme, dass es sich bei dem im Hadernpapier nach 3 Wochen ermittelten pH im Kaltextrakt um einen Messfehler handelt, in etwa konstant. Dagegen sinken die pH-Werte (im Kaltextrakt wie auch an der Oberfläche) bei Whatmanpapier im Verlauf der Exposition im Schrank deutlich ab.

Interpretation

Die Ergebnisse zeigen, dass alle Papiere, auch Papiere mit saurem Ausgangs-pH-Wert, in einer Umgebung mit einer erhöhten Essigsäurekonzentration (ca. 4,7 mg/m³) bzw. Ameisensäurekonzentration (ca. 0,7 mg/m³) einen Teil dieser Säuren aufnehmen. Bei gleichbleibender Außenkonzentration vollzieht sich die Einlagerung hauptsächlich innerhalb der ersten Woche. In den darauffolgenden Wochen verläuft die Aufnahme langsamer und nähert sich einem Maximum an (Ausnahme ist gestrichenes Papier, bei dem eine Annäherung an ein Maximum nicht zu erkennen ist). Es ist zu erwarten, dass sie stagniert, nachdem sich ein Konzentrationsgleichgewicht zwischen Papier und Umgebung eingestellt hat. Insgesamt sind die für Essigsäure ermittelten Werte etwas konsistenter als für Ameisensäure. Dies betrifft sowohl die Ausgangskonzentrationen im Papier als auch den Verlauf der Aufnahme. Ursache könnte der höhere Dampfdruck der Ameisensäure sein, der bewirkt, dass diese Verbindung bei Schwankungen der Temperatur und der VOC-Konzentration leichter an die Umgebung abgegeben wird und sich daher nach Entnahme aus dem Schrank schneller verändert. Die Menge der eingelagerten Essig- bzw. Ameisensäure ist in Abhängigkeit von den Eigenschaften der jeweiligen Testpapiere unterschiedlich, wie im Folgenden ausgeführt wird.

⁶² der nach 2 Wochen für Hadernpapier im Kaltextrakt ermittelte Wert scheint ein Messfehler zu sein

a) Einfluss der alkalischen Komponenten im Papier

Der Einfluss der im Papier enthaltenen alkalischen Komponenten erwies sich als signifikant: Gestrichenes Papier besaß unter den getesteten Papieren den höchsten Calciumcarbonat-Anteil, der zudem nicht als Füllstoff im Faservlies verteilt ist, sondern als Beschichtung auf der Oberfläche und daher für Säuren in der Umgebung besonders leicht zugänglich ist. Entsprechend ist die Einlagerung von Essig- und Ameisensäure in dem gestrichenen Papier besonders hoch (maximale ermittelte Aufnahme nach 6 Wochen 2,24 mg/g bzw. 1,86 mg/g). Kopierpapier, das mit einer alkalischen Reserve von ca. 20% den zweithöchsten Calciumcarbonat-Anteil besitzt, steht auch, was das Aufnahmevermögen gegenüber organischen Säuren betrifft, an zweiter Stelle (maximale ermittelte Aufnahme von Essigsäure: 1,76 mg/g, von Ameisensäure: 1,5 mg/g). Der Archivkarton mit einem Calciumcarbonat-Anteil von mindestens 2% zeigt das dritthöchste Aufnahmevermögen gegenüber Essigsäure (maximale ermittelte Aufnahme: 1,3 mg/g). Gegenüber Ameisensäure ist seine Aufnahme wesentlich geringer (maximale Aufnahme: 0,41 mg/g) und mit historischem Hadernpapier (maximaler ermittelter Wert: 0,98 mg/g für Essigsäure bzw. 0,48 mg/g für Ameisensäure), von dem aufgrund seines niedrigen pH-Werts vermutet wird, dass es keine alkalischen Komponenten enthält, vergleichbar. Das Whatman-Nr. 1 Filterpapier, das zu 99% aus Cellulose besteht, nimmt den geringsten Anteil an Essig- wie auch an Ameisensäure auf (maximale Aufnahme von Essigsäure: 0,45 mg/g, bei Messkampagne II nur 0,23 mg/g, von Ameisensäure: 0,20 mg/g).

Obwohl alkalische Papiere wesentlich mehr organische Säuren aufnehmen als das Whatmanpapier, sinkt ihr pH-Wert während der Exposition im Schrank kaum ab, wohingegen der pH-Wert des Whatmanpapiers, das den geringsten Anteil an Essig- bzw. Ameisensäure aufnimmt, am deutlichsten absinkt. Dies veranschaulicht, dass die alkalischen Komponenten im Papier als pH-Puffer fungieren. Sie scheinen – zumindest in Anwesenheit von Wasser, das während der pH-Wert-Messung zum Einsatz kommt – bevorzugt mit den organischen Säuren zu reagieren und diese zu neutralisieren. Nishimura (2011) gibt allerdings zu bedenken, dass bei gemäßigten Klimabedingungen (50% rF) nicht unbedingt eine Neutralisationsreaktion zwischen Alkalien und eingelagerten sauren Verbindungen stattfinden muss, sondern dass beide Komponenten nebeneinander im Papier vorliegen können.

Neben der Menge der alkalischen Komponenten im Papier könnte möglicherweise auch der Grad der Alkalinität, d.h. ihr pK_B -Wert (i.e. Basenkonstante, vgl. Kap. 3.7) die Einlagerung organischer Säuren beeinflussen, da der Anteil der zur Neutralisierung von Säuren zur Verfügung stehenden Gruppen nicht nur durch den Gehalt der alkalischen Verbindungen, sondern auch durch deren Fähigkeit zur Dissoziation bestimmt wird. Zur Verarbeitung des gestrichenen Papiers und des Kopierpapiers wurde vermutlich synthetisches, durch Fällung von Kalkmilch hergestelltes Calciumcarbonat (PCC) verwendet (Wegele 2011), das einen niedrigeren pK_B -Wert aufweist als natürliches Calciumcarbonat (GCC)⁶³, das zur Verarbeitung des Archivkartons zum Einsatz kam (Damm 2005: 19–20). Dies könnte möglicherweise erklären, warum der Archivkarton ein deutlich geringeres Aufnahmevermögen gegenüber organischen Säuren, besonders gegenüber Ameisensäure, zeigte als gestrichenes und Kopierpapier.

b) Einfluss der Hemicellulosen und des Lignins

⁶³ Es wird vermutet, dass der höhere pH-Wert von mit PCC gefüllten Papieren auf die unvollständige Carbonatisierung des Ausgangsprodukts Calciumhydroxid (pH-Wert 12,4) beim Fällungsprozess zurückzuführen ist.

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass reine, ungealterte Cellulose kaum in der Lage ist, saure VOCs aufzunehmen, da Whatmanpapier, das aus nahezu reiner α -Cellulose besteht, einen extrem geringen Anteil an flüchtigen organischen Säuren einlagert, und auch der aus 100% gebleichter α -Cellulose bestehende Archivkarton trotz seiner alkalischen Reserve zumindest wenig Ameisensäure aufnimmt. Das Aufnahmevermögen des historischen, das heißt, natürlich gealterten Hadernpapiers war hingegen besonders gegenüber Ameisensäure höher, obgleich es einen sauren Ausgangs-pH-Wert aufweist und keine alkalische Reserve, dafür aber einen relativ hohen Anteil an Hemicellulosen enthält. Dies könnte darauf hindeuten, dass weniger die Cellulosepolymere selbst, sondern vielmehr die Hemicellulosen und Lignin, die über polare funktionelle Gruppen verfügen, für eine Einlagerung saurer VOCs im Papier verantwortlich sind. Auch der fortgeschrittene Alterungsgrad des historischen Hadernpapiers könnte Einfluss auf die Einlagerung flüchtiger organischer Säuren haben.

c) Einfluss der Papieralterung

Es ist auffällig, dass bei allen neuen Testpapieren eine Extraktion mit HCl und mit NaOH zu ähnlichen Ergebnissen führte, bei historischem, d.h. natürlich gealtertem Hadernpapier hingegen der durch NaOH extrahierte Gehalt sowohl für Essigsäure als auch für Ameisensäure über dem mit HCl extrahierten Gehalt lag. In Kap. 6.5 waren die Essigsäure-/ Ameisensäuregehalte in gealterten Papieren, nämlich den historischen Untersatzkartons aus mehreren Schichten gefärbten und ungefärbten Hadernpapiers und den Pappen der um 1845 und um 1970 entstandenen Zeichnungsmappen (beide holzhaltig) miteinander verglichen worden. Auch hier führte die Extraktion mit HCl und NaOH zu unterschiedlichen Ergebnissen, wobei der mit NaOH extrahierte Gehalt grundsätzlich höher war als der mit HCl extrahierte Gehalt. Die Unterschiede waren auch hier bei Ameisensäure deutlicher als bei Essigsäure.

d) Einfluss der Oberflächenmorphologie bzw. -behandlung

Die Oberflächenmorphologie bzw. die Oberflächenveredelung der Papiere scheint im Vergleich zu den genannten Einflussfaktoren einen nur geringen Einfluss auf das Aufnahmevermögen zu haben, zumindest zeigte Whatmanpapier, dessen Oberfläche vollkommen unbehandelt und extrem sorptionsfähig gegenüber Flüssigkeiten ist, eine besonders niedrige Aufnahme gegenüber flüchtiger Essig- und Ameisensäure. Inwiefern die satinierte und damit verdichtete Oberfläche des Archivkartons bzw. die Oberflächenleimung des Hadernpapiers die Einlagerung saurer VOCs behinderte, ist aus den Ergebnissen nicht abzulesen.

Verhältnis zwischen der Einlagerung von Essigsäure und Ameisensäure

Es fällt auf, dass der Anteil der eingelagerten Ameisensäure im Verhältnis zu Essigsäure gerade in den Papieren, die ein insgesamt hohes Aufnahmevermögen gegenüber organischen Säuren, i.e. eine hohe alkalische Reserve aufweisen, vergleichsweise hoch ist. In gestrichenem Papier ist der Ameisensäureanteil am höchsten, das Kopierpapier steht auch hier an zweiter Stelle, während der Anteil der Ameisensäure im Vergleich zu Essigsäure in Archivkarton und Whatmanpapier im Verhältnis zu den Papieren mit hoher alkalischer Reserve geringer ist. Besonders hoch ist der Anteil der aufgenommenen Ameisensäure im historischen Hadernpapier.

Tab. 30: Verhältnisse der eingelagerten Essigsäure zur eingelagerten Ameisensäure in den unterschiedlichen Testpapieren, Durchschnitt der Messungen nach 1, 2, 3 und 4 bzw. 6 Wochen (angenommenes Verhältnis in der Luft: 7,15 : 1)

	Verhältnis Essigsäure : Ameisensäure
Kopierpapier	1,5 : 1
Gestrichenes Papier	1,3 : 1
Archivkarton	3,2 : 1
Whatman-Nr. 1 Papier	4,6 : 1
Historisches Hadernpapier	1,2 : 1

6.9 Immissionssituation in den Aufbewahrungsschränken II⁶⁴

Im August 2011 wurde ein zweites Mal die Immissionssituation in den Aufbewahrungsschränken der Sammlung Schinkel untersucht (Probenahme II, in den Tabellen als „PN II“ gekennzeichnet), und zwar mit folgenden Zielen: zunächst sollten die Ergebnisse der ersten Probenahme im Februar 2011 (= „PN I“, siehe Kap. 6.3) verifiziert werden. Weiterhin sollte versuchsweise die Wirksamkeit zweier avisierte Maßnahmen zur Reduzierung des VOC-Aufkommens in den Aufbewahrungsschränken, nämlich der Austausch der Einlegeböden aus Buchenholz gegen solche aus Metall, sowie die Integration alkalischer Materialien in den Magazinschrank getestet werden. Die Extraktionsmessungen hatten gezeigt, dass Papiere mit einer alkalischen Reserve wesentlich höhere Mengen flüchtiger organischer Säuren aufnehmen als saure oder neutrale Papiere. Es sollte daher überprüft werden, ob das Einbringen alkalischer Papiere in den Schrank, da heißt, in ein größeres Volumen bei gleichzeitiger Anwesenheit einer sich nicht erschöpfenden Emissionsquelle (vgl. Kap. 6.5) zur Senkung der VOC-Konzentration beitragen kann. Da sich die organischen Säuren und Aldehyde als die kritischsten VOCs herausgestellt hatten, wurden bei Probenahme II nur diese Verbindungen ermittelt, wobei flüchtige Ameisensäure wiederum nicht erfasst werden konnte.

Methodik

Die Methodik der Untersuchung der Immissionssituation im Aufbewahrungsschrank der Sammlung Schinkel wurde in Kapitel 6.3 (Probenahme I) beschrieben. Die Messungen bei Probenahme II wurden wiederum in demselben Magazinschrank (Bezeichnung: „OGI 6“) und zusätzlich in dem daneben liegenden Schrank („OGI 7“), der bezüglich der Materialzusammensetzung und des Inhalts fast identisch ist, durchgeführt. Im Gegensatz zur ersten Messung wurden nicht die leeren Schränke als Ausgangssituation gewählt. Vielmehr wurden aus OGI 6 die Einlegeböden entnommen und nach Reinigung und Auslüftung des Schranks gegen provisorische Metallböden aus Zink⁶⁵ ersetzt. Es wurden Luftproben (Doppelbestimmung) entnommen, dann wurde der Schrank mit den Objekten (d.h. den auf Papier ausgeführten, auf Untersatzkartons kaschierten Arbeiten Schinkels zusammen mit den Zeichnungsmappen) bestückt, und nach 4 h (Bestimmung der Aldehyde) bzw. nach 20 h (Bestimmung der Säuren) erneut gemessen. In OGI 7 wurden die Einlegeböden aus Buchenholz wie auch die Objekte im Schrank belassen. Zusätzlich wurden alle Holzoberflächen (Einlegeböden und die Rückwand des Schranks) mit alkalischem Papier ausgekleidet (punktuelle Fixierung durch Selbstklebeband), sodass die aus dem Holz emittierenden VOCs theoretisch durch die gestrichenen Papiere hindurch permeieren oder zumindest an deren Oberfläche entlangstreichen müssten, um in das Schrankinnere zu gelangen. Hierfür wurden die gleichen, alkalisch gestrichenen Papiere verwendet, die auch bei den Extraktionsmessungen (Kap. 6.8) zum Einsatz gekommen waren⁶⁶, da sie sich als besonders aufnahmefähig gegenüber organischen Säuren erwiesen hatten. Es wurden Luftproben (Doppelbestimmung für organische Säuren und Aldehyde) entnommen, dann die alkalischen Papiere entfernt, und nach einem Zeitintervall von 20 h erneut gemessen. Obwohl festgestellt wurde, dass die bei Probenahme I

⁶⁴ Durchführung der instrumentellen Analytik: Gerhard Volland und Dagmar Hansen, Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart, Otto-Graf-Institut (OGI), sowie Fraunhofer Institut für Holzforschung Braunschweig, Wilhelm-Klauditz-Institut (WKI).

⁶⁵ Die Einlegeböden wurden freundlicherweise von Michael Kühner und Günther Wegele zur Verfügung gestellt.

⁶⁶ Die gestrichenen Papiere wurden freundlicherweise von Michael Kühner und Günther Wegele zur Verfügung gestellt.

gewählten Zeitintervalle zwischen den einzelnen Probenahmen zu kurz waren, wurden sie nicht verlängert, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse beider Messkampagnen zu gewährleisten.

Ergebnisse und Interpretation

Organische Säuren

Tab. 31 und Abb. 70 zeigen die bei Probenahme I und II ermittelten Konzentrationen für flüchtige Essigsäure in den Schränken OGI 6 und OGI 7.

Tab. 31: Gegenüberstellung der in den Magazinschränken ermittelten Konzentrationen für flüchtige Essigsäure. Die Ausgangssituation, in der die erste Messung erfolgte, ist mit „(A)“ gekennzeichnet. (Analytik: Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart, Otto-Graf-Institut, und Fraunhofer Institut für Holzforschung Braunschweig, Wilhelm-Klauditz-Institut)

	Messung	Essigsäure [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Probenahme (PN)	Wartezeiten vor Probenahme
1	Schrank OGI 6 leer	1200 +/- 330	PN I (A)	6 Wo.
2	Schrank OGI 6 mit Einlegeböden aus Buchenholz	4890 +/- 480	PN I	4 h
3	Schrank OGI 6 mit Einlegeböden aus Buchenholz und Objekten	4615 +/- 1085	PN I	14 h
4	Schrank OGI 7 mit Einlegeböden aus Buchenholz	5160 +/- 770	PN II	20 h
5	Schrank OGI 7 mit Einlegeböden aus Buchenholz, bedeckt mit alkalisch gestrichenem Papier	6570 +/- 1400	PN II (A)	6 Wo.
6	Schrank OGI 6 mit Einlegeböden aus Metall	2400	PN II (A)	6 Wo.
7	Schrank OGI 6 mit Einlegeböden aus Metall und Objekten	2500	PN II	20 h

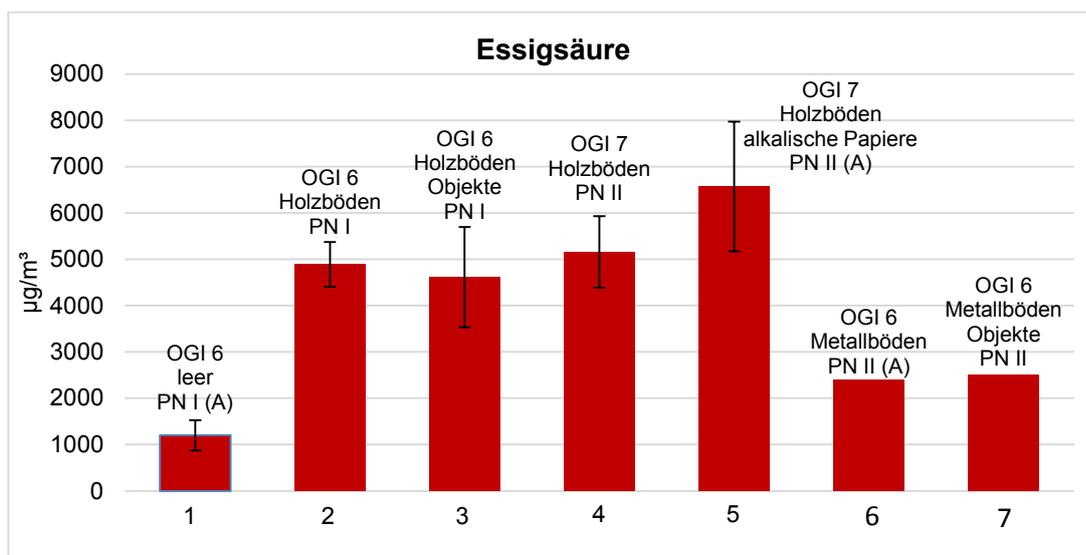


Abb. 70: Konzentration flüchtiger Essigsäure in der Schrankluft, Ergebnisse der Probenahme im Februar 2011 (PN I) und im August 2011 (PN II). „A“ kennzeichnet die Ausgangssituation, bei der die erste Messung im jeweiligen Schrank erfolgte.

Die Messungen bestätigen die Ergebnisse der ersten Messkampagne, nach denen flüchtige Essigsäure die mit Abstand in der höchsten Konzentration im Schrank enthaltene, detektierbare flüchtige organische Verbindung ist, wobei Hauptemissionsquelle die Einlegeböden aus Buchenholz sind. Neben flüchtiger Essigsäure liegen noch weitere organische Säuren, allerdings in wesentlich geringeren Mengen, vor (Abb. 71). Da der pK_s -Wert von Propion-, Butan- und Hexansäure in etwa mit dem von Essigsäure vergleichbar ist, kann das von ihnen auf Papier ausgehende Risiko im Vergleich zu Essigsäure und Ameisensäure, die in wesentlich höheren Konzentrationen vorliegen, als vergleichsweise gering bewertet werden.

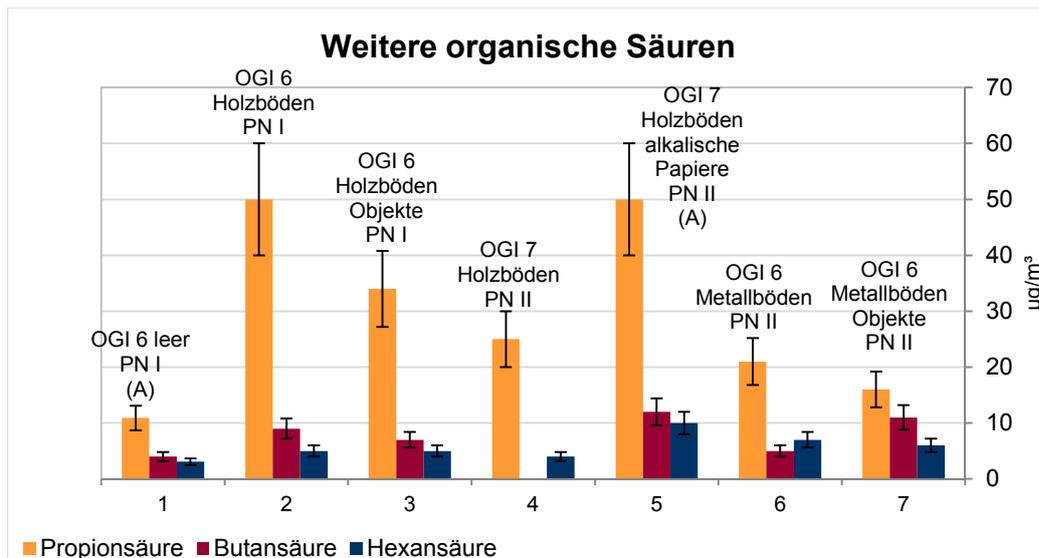


Abb. 71: Konzentration flüchtiger Propionsäure, Butansäure, Hexansäure in der Schrankluft in $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Ergebnisse der Probenahme im Februar 2011 (PN I) und im August 2011 (PN II). „A“ kennzeichnet die Ausgangssituation, bei der die erste Messung im jeweiligen Schrank erfolgte.

Auffällig ist die hohe Konzentration organischer Säuren in dem Schrank, der mit hölzernen Einlegeböden zusammen mit alkalisch gestrichenen Papieren ausgestattet war [PN II (A)]. Dieses Ergebnis war unerwartet, da die Messungen der Essigsäuregehalte in den im Schrank exponierten Papieren ergeben hatten, dass Papiere mit alkalischer Reserve, und besonders die gestrichenen Papiere vermehrt saure VOCs einlagern, weshalb eigentlich damit gerechnet wurde, dass sie auch zur Reduzierung der sauren Luftinhaltsstoffe im Schrankinnenluft beitragen könnten. Die Essigsäurekonzentration in dem mit alkalischen Papieren ausgestatteten Schrank lag bei $6570 \pm 1400 \mu\text{g}/\text{m}^3$, also noch höher, als bei den Messungen im Schrank ohne Beigabe alkalisch gestrichener Papiere. Hierfür kann es mehrere Erklärungen geben:

- Die Reihenfolge der Messungen: es hat sich erwiesen, dass die Zeitabstände zwischen den Messungen zu kurz waren, als dass es zu einer Einstellung des Konzentrationsgleichgewichts kommen konnte. Demzufolge zeigten die jeweils ersten Messungen in einem Schrank [in den Diagrammen mit „(A)“ für Ausgangssituation gekennzeichnet] immer etwas höhere VOC-Konzentrationen, da der Schrank zuvor für 6 Wochen, nach dem ersten Messdurchlauf dagegen nur zwischen 4 h und 14 h geschlossen war. Da bei Probenahme I mit dem leeren Schrank als Ausgangssituation begonnen wurde, bei Probenahme II die Messung in dem mit Einlegeböden aus Buchenholz und alkalischen Papieren befüllten Schrank OGI 7 begonnen wurde, konnte sich jeweils in dieser Situation mehr Essigsäure anreichern.

- Wie Nishimura (2011) vermutet, wird die flüchtige Essigsäure nicht aktiv von den im Papier enthaltenen Alkalien angezogen. In stehender Luft werden daher nur die flüchtigen Säuren „abgefangen“ und neutralisiert, die zufällig infolge der Brownschen Molekularbewegung in die unmittelbare Umgebung der alkalischen Komponenten vordringen. Die Wirksamkeit alkalischer Materialien nimmt daher mit zunehmendem Raumvolumen ab.
- Die Menge der alkalisch gestrichenen Papiere war zu gering. Das Volumen der im Schrank ausgehängten Papiere mit alkalischem Oberflächenstrich erscheint im Vergleich zum Volumen der Emissionsquellen, i.e. der Einlegeböden aus Buchenholz, der Papiere Schinkels und deren Hüllmaterialien sehr gering, zumal nachgewiesen wurde, dass deren Emission kontinuierlich und in gleichbleibendem Maße fortgesetzt wird, sodass die nachgelieferten Säuren im Wettbewerb mit der Adsorptionsfähigkeit der eingelegten Papiere stehen. Um einen positiven Effekt zu erreichen, hätte möglicherweise eine wesentlich größere Menge eingesetzt werden müssen, was aber die Praktikabilität der Maßnahme in Frage stellt.

Obwohl die Ursache für die hohen Essigsäurekonzentrationen in dem mit alkalischen Papieren ausgestatteten Schrank, nicht vollständig geklärt ist, scheint dennoch die Schlussfolgerung gerechtfertigt, dass das Auskleiden der Holzoberflächen im Schrank mit diesen Papieren keine wirksame Maßnahme zur Senkung der VOC-Konzentration darstellt. Die Maßnahme, die hölzernen Einlegeböden gegen emissionsfreie Metallböden auszutauschen, erwies sich dagegen als durchaus wirksam: die Essigsäurekonzentration konnte bei Probenahme I von ca. 4890 +/- 480 µg/m³ (mit Einlegeböden aus Buchenholz) auf ca. 1200 +/- 330 µg/m³ (leerer Schrank), d.h. um ca. zwei Drittel, bei Probenahme II von ca. 5160 +/- 770 µg/m³ (mit Einlegeböden aus Buchenholz) auf ca. 2400 µg/m³ (mit Metallböden), das heißt, um ca. die Hälfte gesenkt werden.

Aldehyde

Tab. 32 und Abb. 72 zeigen die bei Probenahme I und II in den höchsten Konzentrationen ermittelten Aldehyde in den Schränken OGI 6 und OGI 7.

Tab. 32: Konzentrationen der bei Probenahme I und II in den Schränken OGI 6 und OGI 7 ermittelten Aldehyde. Die Ausgangssituation, in der die erste Messung erfolgte, ist mit „(A)“ gekennzeichnet. (Messung: Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart, Otto-Graf-Institut und Fraunhofer Institut für Holzforschung Braunschweig, Wilhelm-Klauditz-Institut).

	Messung	Formaldehyd [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Acetaldehyd [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Furfural [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Probenahme (PN)	Wartezeiten vor Probenahme
1	Schrank OGI 6 leer	118	22,5	6,32	(PN I) (A)	6 Wo.
2	Schrank OGI 6 mit Einlegeböden aus Buchenholz	72	72	20	(PN I)	4 h
3	Schrank OGI 6 mit Einlegeböden aus Buchenholz und Objekten	37	60	16	(PN I)	14 h
4	Schrank OGI 6 mit Metallböden	128	28	9	(PN II) (A)	6 Wo.
5	Schrank OGI 6 mit Metallböden und Objekten	40	30	16	(PN II)	4 h

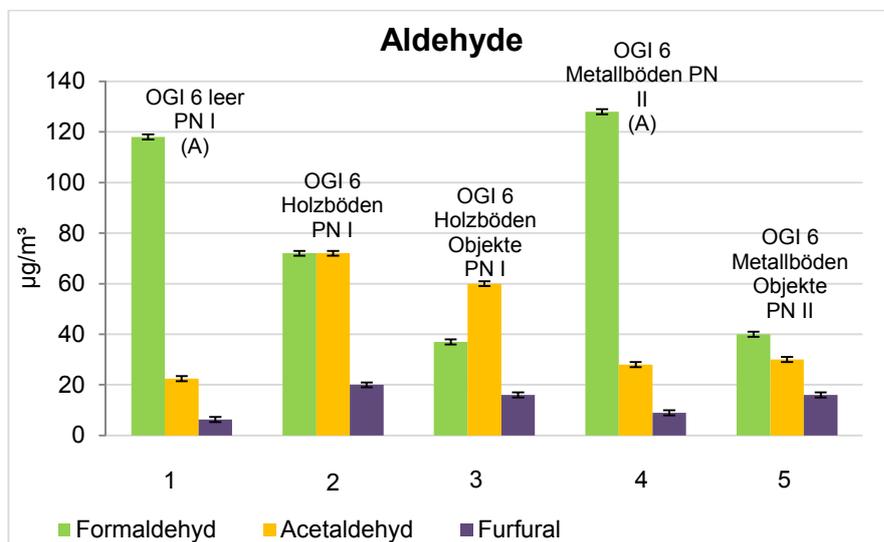


Abb. 72: Konzentration der wichtigsten Aldehyde in der Schrankluft in $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Ergebnisse der Probenahme im Februar 2011 (PN I) und im August 2011 (PN II). „A“ kennzeichnet die Ausgangssituation, bei der die erste Messung im jeweiligen Schrank erfolgte.

Da die Hauptemissionsquelle für Formaldehyd die Melamin-beschichteten Spanplatten der Schrankaußenwände sind (Kap. 6.3), hat der Austausch der Einlegeböden keinen positiven Effekt auf die Formaldehydkonzentration [vergl. Abb. 72, PN I (A) und PN II (A)], wohl aber auf die Konzentration des Acetaldehyds, das hauptsächlich durch die Einlegeböden freigesetzt wird [vergl. Abb. 72, PN I und PN II (A)]. Auch die Emission von Furfural kann vermutlich durch den Austausch der Einlegeböden ver-

mindert werden, zumindest sind alle ermittelten Furfuralkonzentrationen in Schränken ohne Einlegeböden aus Buchenholz geringer als mit der Einlage derselben [vergl. Abb. 72, PN I mit PN I (A) sowie PN II und PN II (A)].

6.10 Wirkung der aus den Lagerungsmaterialien emittierenden VOCs auf Papier⁶⁷

In Kapitel 6.8 wurde gezeigt, dass Papier flüchtige organische Säuren aus der Umgebung aufnimmt. Die Anwesenheit alkalischer Inhaltsstoffe und möglicherweise auch ein hoher Anteil an Hemicellulosen und Lignin scheint die Einlagerung zu begünstigen. Die Adsorptionsfähigkeit von Papier scheint angesichts der ermittelten Essigsäurekonzentration von ca. 5000 µg/m³ in den Magazinschränken, in denen die Sammlung Schinkel aufbewahrt wird, bedenklich zu sein. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass neben Essigsäure auch Ameisensäure in einer Konzentration von ca. 700 µg/m³ in den Magazinschränken zu erwarten ist. Die bisherigen Untersuchungsergebnisse lassen jedoch keinen eindeutigen Schluss zu, ob es neben der Einlagerung der VOCs im Papier hinaus auch zu einer Papierschädigung kommt. Um das Risiko für die Werke Schinkels einschätzen zu können, wurden die Schrank- und Lagerungsmaterialien einer Untersuchung unterzogen, die an ein von Strlič et al. (2010) entwickeltes Verfahren angelehnt ist, jedoch erweitert wurde. Es dient, ähnlich dem Oddy-Test, der Beurteilung der Eignung von Materialien zur Lagerung und Präsentation von Museumsobjekten. Die Bewertung erfolgt jedoch in Bezug auf Objekte *organischer* Zusammensetzung: das auf schädigende Emissionen zu testende Material wird zusammen mit einem Referenzpapier (anstatt der Metallplättchen, die im Oddy-Test zum Einsatz kommen) in einem Glasgefäß luftdicht verschlossen und bei erhöhter Temperatur künstlich gealtert. Testmaterial und Papier berühren sich nicht, sodass eine Übertragung möglicherweise schädigender Verbindungen nur über die Luft möglich ist. Als Alterungsdauer und -temperatur werden 5 Tage bei 100°C (Strlič et al. 2010 und 2011) bzw. ein Jahr bei 50°C (Strlič et al. 2011) angegeben.⁶⁸ Der Einfluss der durch die Testmaterialien freigesetzten, flüchtigen Verbindungen auf die Referenzpapiere wurde von Strlič et al. (2010) anhand der Abnahme des DP durch Bestimmung der Viskosität beurteilt. Im vorliegenden Fall wurde die Auswertung erweitert, indem nicht nur der DP über Viskositätsmessungen, sondern die Molmassenverteilung der Referenzpapiere bzw. die Abnahme deren Gewichtsmittels während der Alterung in Anwesenheit der unterschiedlichen Testmaterialien ermittelt wurde. Zusätzlich wurde mittels Fluoreszenzmarkierung mit CCOA (Carbazol-9-Carbonyl-Oxy-Amin) nach einer von Röhrling et al. (2002, 1+2) entwickelten Methode auch der Gehalt und das Profil der Carbonylgruppen⁶⁹ bestimmt. Dies erlaubt neben einer Bestimmung des Abbaugrades der Cellulose auch eine Zuordnung zu oxidativen bzw. säurehydrolytischen Abbauprozessen.

Versuchsaufbau

Anhand des erweiterten Strlič-Tests wurden die in Tab. 33 aufgeführten Materialien getestet:

⁶⁷ Durchführung der instrumentellen Analytik: Manuel Becker, Myung-Joon Jeong, Kyujin Ahn, Ute Henniges und Antje Potthast, Universität für Bodenkultur Wien, Abteilung für Chemie nachwachsender Rohstoffe.

⁶⁸ Zur rF: Strlič et al. (2011) testeten auch die Beigabe von Wasser in die Glasgefäße, und damit den Einfluss einer am Sättigungspunkt liegenden rF der relativen Feuchte auf die Alterungsergebnisse (siehe Kap. 3.7). Hierbei kam Wasser als weiteres „Testmaterial“ zum Einsatz, ist aber nicht grundsätzlich im Test vorgesehen.

⁶⁹ Native Cellulose verfügt über wenige Carbonylgruppen, nämlich den reduzierenden Endgruppen an jedem Cellulosepolymer. Im Verlauf eines oxidativen Abbaus werden an der Cellulose vorhandene Hydroxylgruppen zu Carbonyl- und im Fall der Hydroxylgruppe am C6-Atom und der reduzierten Endgruppe zu Carboxylgruppen umgewandelt. Der Anteil der in Papier enthaltenen Carbonylgruppen gibt daher Auskunft darüber, wie stark es oxidativ geschädigt wurde.

Tab. 33: Im erweiterten Strlič-Test untersuchte, bisher zur Lagerung der Sammlung Schinkel eingesetzte bzw. zur zukünftigen Lagerung avisierte Materialien

Material	Zusammensetzung	Bezeichnung in den Diagrammen	Datierung
Historisches Papier, den Papieren Schinkels in Alter, Zusammensetzung und Herkunft ähnlich, in einem offenen Regal im Stapel aufbewahrt	- Hadernpapier - geringer Anteil verholzter Fasern - Oberflächenleimung mit Gelatine - enthält Alaun	Rag	ca. 1800
Untersatzkarton I (Stofffärbung)	- gefärbtes Hadernpapier - relativ hoher Anteil verholzter Fasern - vermutlich Oberflächenleimung mit Gelatine unter Zusatz von Alaun - Verklebung der einzelnen Papierschichten mit Stärkekleister	Paperboard Karton 1	ca. 1845
Untersatzkarton II (Naturpapier)	- Hadernpapier - hoher Anteil verholzter Fasern - vermutlich Oberflächenleimung mit Gelatine unter Zusatz von Alaun - Verklebung der einzelnen Papierschichten mit Stärkekleister	Paperboard Karton 2	ca. 1845
Pappe der historischen Zeichnungsmappen	- mehrere Lagen Hadernpapier - hoher Anteil verholzter Fasern	Paperboard Pappe Mappe	ca. 1845
Gewebeeinschläge der historischen Zeichnungsmappen (ca. 1845)	- Leinen	Fabric I Gewebe Mappe	ca. 1845
Leder der historischen Zeichnungsmappen (ca. 1845)	- ungefärbtes Schafslleder	Leather Mappen	ca. 1845
Leder der Zeichnungsmappen (ca. 1970)	- ungefärbtes Leder unbekannter Herkunft	Leather Mappen neu	ca. 1970
Einlegeböden	- Buchenholz	Plywood Regalbrett	ca. 1990
Bezugsmaterial der Einlegeböden	- Cordstoff	Fabric Brettbezug	ca. 1990
Schrankaußenwand	- Spanplatten - Melaminbeschichtung	PB Außenwände	ca. 1990
Archivkarton ⁷⁰ Material der Umschläge, die für die künftige Lagerung der Sammlung vorgesehen sind.	- Zellstoff (alpha-Cellulose) - alterungsbeständig nach DIN ISO 9706 - mind. 3% Calciumcarbonat (GCC) - Verarbeitung mit vinylacetatbasiertem Klebstoff	Paperboard Archiv Klug	2011

⁷⁰ Bezug 2011: Klug Conservation, Immenstadt, Art. 04813

Wellkarton ⁷¹ Material der Zeichnungsmappen, die für die künftige Lagerung der Sammlung vorgesehen sind.	- Zellstoff (alpha-Cellulose) - alterungsbeständig nach DIN ISO 9706 - mind. 2% Calciumcarbonat (GCC) - Verarbeitung mit vinylacetatbasiertem Klebstoff	CB Kassette Klug	2011
Whatman-Nr. 1 Filterpapier ⁷²	- Zellstoff (alpha-Cellulose)	Whatman 2	
Alterung ohne Testmaterial	–	no pure	

Aufgrund der geringen, zur Verfügung stehenden Probenmengen wurde der Test abgewandelt, indem ein kleineres Glasgefäß (10 ml) als bei Strlič et al. (2010) angegeben (100 ml) verwendet wurde. Weiterhin wurde als Referenzpapier, an dem der Effekt der Testmaterialien geprüft wurde, neben Whatman-Nr. 1 Filterpapier auch ein historisches, mit den Papieren Schinkels vergleichbares Hadernpapier eingesetzt. Damit sollte die Übertragbarkeit der Alterungsergebnisse auf die originalen Objekte der Sammlung Schinkel verbessert werden, zumal sich bei den Extraktionsmessungen gezeigt hatte, dass unterschiedliche Papiere sehr unterschiedliche Aufnahmevermögen gegenüber organischen Säuren aufweisen und gerade das Aufnahmevermögen des Whatman-Nr. 1 Filterpapiers besonders niedrig ist (Kap. 6.8). Die Testmaterialien wurden in kleine Stücke geschnitten (ca. 1–2 cm²) und jeweils 183,3 +/- 0,3 mg zusammen mit 91,7 +/- 0,3 mg des jeweiligen Referenzpapiers (Whatmanpapier bzw. historisches Hadernpapier) bei 100°C für 5 Tage gealtert. Vor Befüllung der Glasgefäße wurden die Proben in Exsikkatoren bei 25°C und 52,9% rF für 24 Stunden über einer gesättigten Magnesiumnitratlösung⁷³ vorkonditioniert. Nach der Alterung wurden die Proben für eine Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt, bevor die Glasgefäße geöffnet wurden. An den Testpapieren wurden das Mittel der Verteilung des Molekulargewichts sowie der Gehalt und das Profil der Carbonylgruppen ermittelt. In dieser Arbeit wird nur die Verteilung des Molekulargewichts behandelt (Abb. 73 und Abb. 74).

Ergebnisse und Interpretation

Zunächst ist zu erkennen, dass die Alterung der Referenzpapiere ohne das Hinzufügen eines weiteren Testmaterials am langsamsten verlief. Dies deutet darauf hin, dass keines der Testmaterialien, auch nicht der Archivkarton bzw. der Wellkarton, die beide eine alkalische Reserve enthalten, die Alterung der Referenzpapiere in positiver Weise beeinflussen konnte, sondern dass alle hinzugefügten Materialien den Papierabbau mehr oder weniger stark beschleunigten.⁷⁴ Der Abbau des Whatmanpapiers und des historischen Hadernpapiers verlief in Anwesenheit der jeweiligen Testmaterialien ähnlich, sodass sich die Ergebnisse gegenseitig bestätigen.

⁷¹ Bezug 2011: Klug Conservation, Immenstadt, Art. 021109

⁷² Bezug 2010: VWR Darmstadt, Art.Nr. 512-1008

⁷³ Tétreault et al. (2013) stellten fest, dass Magnesiumnitrat in Verbindung mit organischen Säuren Stickoxide bildet, die wiederum zu Salpetersäure reagieren und den säurehydrolytischen Abbau der Cellulose verursachen können. Da bei diesem Versuch zwar Magnesiumnitrat zur Vorkonditionierung der Proben zum Einsatz kommt, nicht aber in Kombination mit den Testmaterialien, die saure VOCs emittieren, kann davon ausgegangen werden, dass die Untersuchungsergebnisse nicht verfälscht wurden.

⁷⁴ Strlič et al. (2010), Nguyen (2011) und Cigić et al. (2010) wiesen anhand des Strlič-Tests nach, dass die Anwesenheit von Papieren mit alkalischer Reserve den Abbau von anderen, im gleichen Luftraum künstlich gealterten Papieren, besonders von holzhaltigen Papieren, zu verlangsamen vermag.

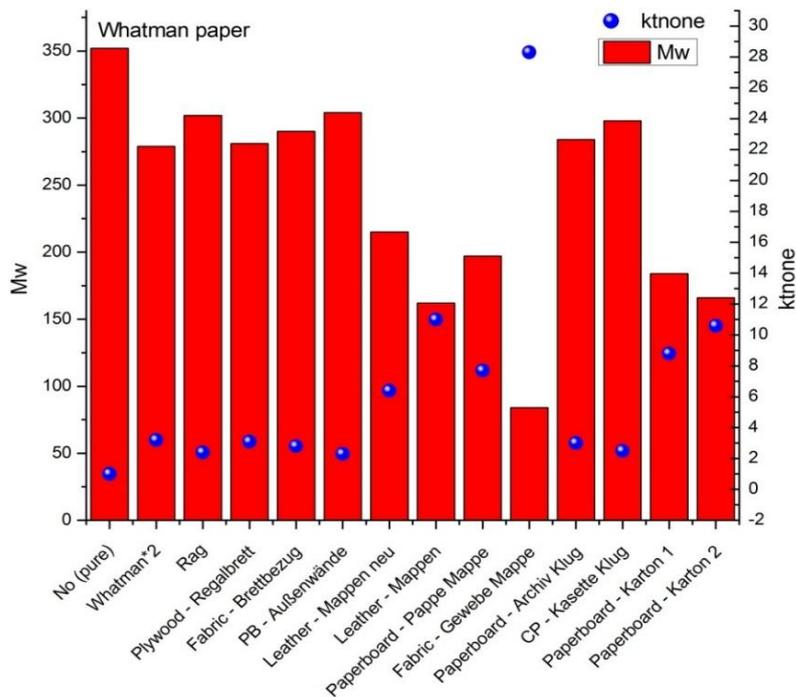


Abb. 73: Gewichtsmittel des Molekulargewichts der Whatmanpapiere nach künstlicher Alterung in Anwesenheit der jeweiligen Testmaterialien. K'tnone (Kinetik) = $1/DP_{nt} - 1/DP_{n0}$ (= blauer Punkt, gibt an, wie schnell das Referenzpapier abgebaut wird). Durchführung der instrumentellen Analytik: Universität für Bodenkultur, Wien (Standardabweichung ca. 5%).

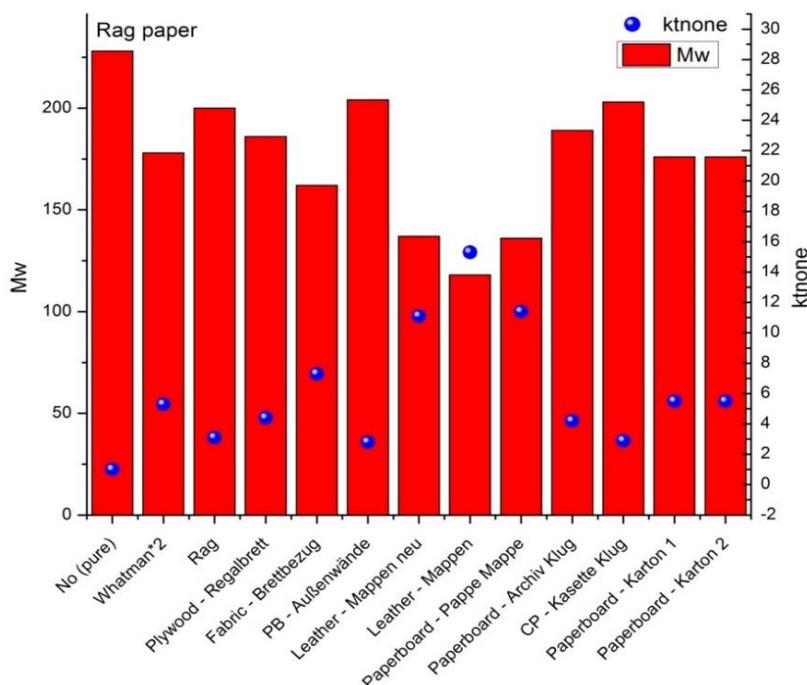


Abb. 74: Gewichtsmittel des Molekulargewichts der historischen Hadernpapiere nach einer künstlichen Alterung in Anwesenheit der jeweiligen Testmaterialien. K'tnone (Kinetik) = $1/DP_{nt} - 1/DP_{n0}$ (= blauer Punkt, gibt an, wie schnell das Referenzpapier abgebaut wird). Durchführung der instrumentellen Analytik: Universität für Bodenkultur, Wien (Standardabweichung ca. 5%).

Alterungsergebnisse Whatmanpapier

Die Testmaterialien können bezüglich ihres Einflusses auf den Alterungsverlauf des *Whatmanpapiers* grob in zwei Gruppen unterteilt werden. Die aus

- den Holzwerkstoffen der Schränke (Melamin-beschichtete Spanplatten, Einlegeböden aus Buchenholz)
- den archivbeständigen, zur zukünftigen Lagerung vorgesehenen Materialien (Wellkarton, Archivkarton),
- dem historischen Hadernpapier sowie
- dem Cordbezug

freigesetzten VOCs führten zu einer messbaren, aber vergleichsweise geringen Beschleunigung des Celluloseabbaus, die der Eigendegradation des Whatmanpapiers bei Verdopplung der Papiermenge im Glasgefäß (durch Verwendung dieses Papiers sowohl als beigefügtes Testmaterial als auch als Referenzpapier, an dem der Alterungsverlauf getestet wurde) („Whatman 2“) entspricht oder sogar noch geringer ist. Die anderen Materialien, das sind

- die historischen Hüllmaterialien (Pappe, Leder und Gewebe der historischen Zeichnungsmappen sowie die beiden historischen Untersatzkartons) und
- das Leder der Zeichnungsmappen aus den 1970er Jahren

führten dagegen zu einer wesentlich stärkeren Beschleunigung des Papierabbaus. Besonders auffällig ist dies in Anwesenheit der Gewebeeinschläge der historischen Zeichnungsmappen.

Alterungsergebnisse Hadernpapier

Bei Verwendung von *historischem Hadernpapier* als Referenzpapier war im Vergleich zu Whatmanpapier eine derart deutliche Unterscheidung zwischen „stärker degradierenden“ und „weniger stark degradierenden“ Testmaterialien nicht möglich. Die aus

- dem historischen Hadernpapier selbst,
- den Melamin-beschichteten Spanplatten der Schrankaußenwände,
- den Einlegeböden aus Buchenholz,
- den beiden historischen Untersatzkartons,
- dem Archivkarton und
- dem archivbeständigen Wellkarton

emittierten VOCs hatten einen geringen Einfluss auf die Alterung des historischen Hadernpapiers, der vergleichbar mit dem des Whatmanpapiers („Whatman 2“) bzw. noch geringer war.

- Der Cordbezug und
- das Leder der neueren Zeichnungsmappen (1970er Jahre)

führten zu einer mäßigen,

- die Materialien der historischen Zeichnungsmappen (Leder und Pappe)

zu einer deutlichen Beschleunigung des Papierabbaus.

Die Ergebnisse waren insofern unerwartet, als dass diejenigen Materialien, die in der Gasraumana-lyse die mit Abstand höchsten Essigsäureemissionen gezeigt hatten, nicht zwangsläufig die Alterung der Referenzpapiere am meisten beschleunigten. Besonders die Einlegeböden und die Schrankau-ßenwände, die sich als Hauptemissionsquellen für flüchtige Essigsäure erwiesen hatten, zeigten einen vergleichsweise geringen Effekt auf die Referenzpapiere. Er entspricht in etwa dem Papierabbau in Anwesenheit des Whatmanpapiers bzw. des Archiv- und Wellkartons oder ist sogar noch geringer. Hingegen verursachten besonders die aus dem Gewebe (nur gemessen an Whatman-Papier), aber

auch aus dem Leder und der Pappe der historischen Zeichnungsmappen, aus dem Leder der Zeichnungsmappen aus den 1970er Jahren und teils aus den historischen Untersatzkartons freigesetzten VOCs eine vergleichsweise starke Degradation der Referenzpapiere, obwohl sie – mit Ausnahme des Leders der historischen Zeichnungsmappen – geringere Mengen an Essigsäure emittieren als die Holzwerkstoffe. Dabei ist auffällig, dass besonders die natürlich gealterten Materialien (historische Untersatzkartons, Gewebe, Pappe und Leder der historischen Mappen) die Alterung der Referenzpapiere zu beschleunigen scheinen. In Tab. 34 und Tab. 35 werden die Ergebnisse des erweiterten Strlič-Tests (Spalte II) denen der Gasraumanalyse (Emission von Essigsäure aus den Testmaterialien, Spalte III, vgl. Kap. 6.4) gegenübergestellt. Die Reihenfolge der Lagerungsmaterialien in den Tabellen (Spalte I) entspricht der Reihenfolge ihrer anhand des erweiterten Strlič-Tests ermittelten schädigenden Wirkung auf die Referenzpapiere (Whatmanpapier und historisches Hadernpapier). „Material 1“ hat den geringsten negativen Effekt, „Material 13“ bzw. „14“ beschleunigte den Papierabbau am stärksten. Die grün hinterlegten Materialien zeigen ein vergleichsweise geringes, die gelb markierten ein mittleres und die rot markierten das innerhalb der getesteten Materialien höchste Schädigungspotential.

Tab. 34: Im erweiterten Strlič-Test untersuchte Lagerungsmaterialien (Spalte II) unter Verwendung von Whatman-Nr. 1 Filterpapier als Referenzpapier. Die Reihenfolge der Nennung (Spalte I) entspricht ihrem schädigenden Effekt auf das Referenzpapier, wobei Material 1 die geringste Abnahme, Material 14 die stärkste Abnahme des Molekulargewichts im Mittel verursachte. Spalte III zeigt die im Gasraum über den Testmaterialien ermittelte Essigsäurekonzentration (vgl. Kap. 6.4)

I. Schädigender Effekt	II. Testmaterial	III. Essigsäurekonzentration im Gasraum über dem Material Essigsäure/ Probenmaterial (µg/g)
1	Referenz (no pure)	–*
2	Schrankaußenwände (Melamin-beschichtete Spanplatten)	48,56
3	Historisches Hadernpapier (außerhalb des Schanks gelagert)	0,45
4	Wellkarton	–
5	Bezugsmaterial der Einlegeböden (Cordstoff)	10,73
6	Archivkarton	2,53
7	Einlegeboden (Buchenholz)	95,17
8	Whatman-Nr. 1 Filterpapier	–
9	Leder der moderneren Zeichnungsmappen (1970)	-
10	Pappe der historischen Zeichnungsmappen (1845)	22,71
11	Untersatzkarton 1 (1845)	24,33
12	Untersatzkarton 2 (1845)	–
13	Leder der historischen Zeichnungsmappen (1845)	174,46
14	Gewebeeinschläge der historischen Zeichnungsmappen (1845)	52,57

*: nicht bestimmt

Tab. 35: Im erweiterten Strliĉ-Test untersuchte Materialien (Spalte II) unter Verwendung des historischen Hadernpapiers als Referenzpapier. Die Reihenfolge der Nennung (Spalte I) entspricht ihrem schädigenden Effekt auf das Referenzpapier, wobei Material 1 die geringste Abnahme, Material 13 die stärkste Abnahme des Molekulargewichts im Mittel verursachte. Spalte III zeigt die im Gasraum über den Testmaterialien ermittelte Essigsäurekonzentration (vgl. Kap. 6.4)

I. Schädigender Effekt	II. Testmaterial	III. Essigsäurekonzentration im Gasraum über dem Material Essigsäure/ Probenmaterial (µg/g)
1	Referenz (no pure)	—*
2	Schrankaußenwände (Melamin-beschichtete Spanplatten)	48,56
3	Wellkarton	—
4	Historisches Hadernpapier	0,45
5	Archivkarton	2,53
6	Einlegeboden (Buchenholz)	95,17
7	Whatman-Nr. 1 Filterpapier	—
8	Untersatzkarton 1 (1845)	24,33
9	Untersatzkarton 2 (1845)	—
10	Bezugsmaterial der Einlegeböden (Cordstoff)	10,73
11	Leder der moderneren Zeichnungsmappen (1970)	—
12	Pappe der historischen Zeichnungsmappen (1845)	22,71
13	Leder der historischen Zeichnungsmappen (1845)	174,46

*: nicht bestimmt

Dass ein Zusammenhang zwischen der Essigsäureemission aus den Lagerungsmaterialien und deren schädigender Wirkung auf die Referenzpapiere besteht, wird erst in der Darstellung als Diagramm ersichtlich (Abb. 75 und Abb. 76, rote Umrandung):

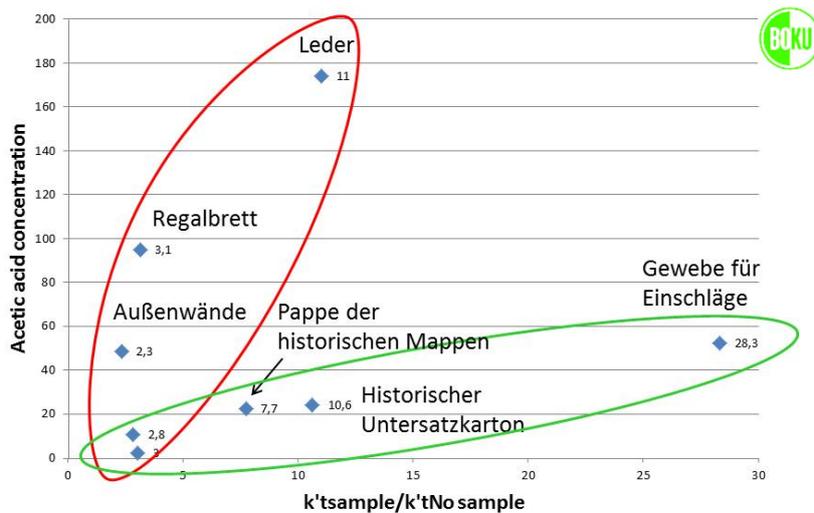


Abb. 75: Korrelation zwischen der Abnahme des Molekulargewichts (Gewichtsmittel) von Whatmanpapier ($k't \text{ sample} / k't \text{ no sample}$) und der Emission flüchtiger Essigsäure aus den jeweiligen Testmaterialien (Analytik: Universität für Bodenkultur, Wien).

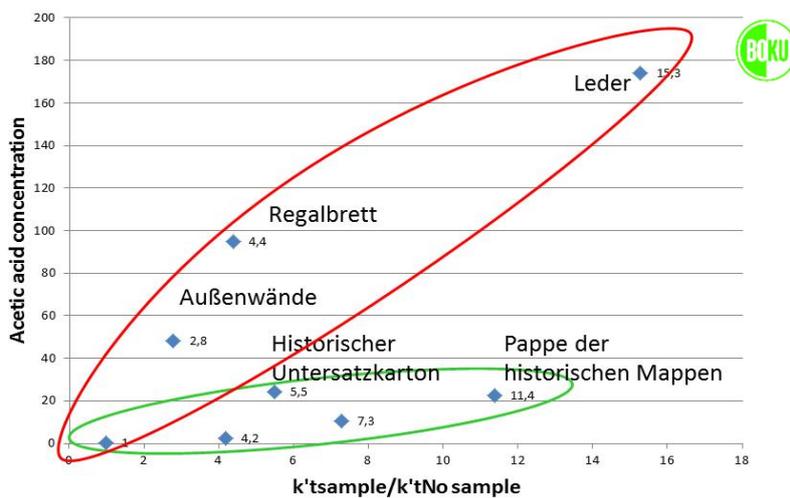


Abb. 76: Korrelation zwischen der Abnahme des Molekulargewichts (Gewichtsmittel) von historischem Hadernpapier ($k't \text{ sample} / k't \text{ no sample}$) und der Emission flüchtiger Essigsäure aus den jeweiligen Testmaterialien (Analytik: Universität für Bodenkultur, Wien).

Zugleich veranschaulicht das Diagramm aber auch, dass neben der Emission von Essigsäure noch weitere, möglicherweise wichtigere Einflussfaktoren existieren (grüne Umrandung), die den Abbau der Referenzpapiere in Anwesenheit der Testmaterialien stärker beeinflussen als flüchtige Essigsäure. Es ist zu vermuten, dass Ameisensäure hier eine besondere Rolle spielt, da sie als einzige organische Säure neben flüchtiger Essigsäure in einer im Vergleich zu den anderen VOCs erhöhten Konzentration im Schrank vorlag (vgl. Kap. 6.7). Um den Einfluss der Ameisensäure auf die Schädigung der Referenzpapiere zu prüfen, wurde ihre Emission aus den Geweben der Zeichnungsmappen, also dem Material, das die Papieralterung im erweiterten Strliç-Test mit Abstand am stärksten beschleunigt hatte, aber im Vergleich zu den anderen Lagerungsmaterialien verhältnismäßig wenig flüchtige Essigsäure freigesetzt hatte, nachträglich mittels Gasraumanalyse-GC/MS geprüft (Tab. 36). Hierbei kamen zwei Proben desselben Gewebes mit unterschiedlichem Verdunklungsgrad (und damit vermutlich unterschiedlichem Alterungsstadium) zum Einsatz.

Tab. 36: Im Gasraum über den Gewebeeinschlägen der historischen Zeichnungsmappen (ca. 1845) ermittelte Ameisensäurekonzentration

Testmaterial	Zusammensetzung	Ameisensäure/ Probenmaterial [µg/g]	Essigsäure/ Probenmaterial [µg/g]
Gewebeeinschläge der historischen Zeichnungsmappen, hellere Färbung	Leinen	27,73	52,57
Gewebeeinschläge der historischen Zeichnungsmappen, dunklere Färbung	Leinen	32,95	

Die im Gasraum über den beiden Gewebeproben ermittelte Ameisensäurekonzentration übersteigt die über den meisten Testmaterialien gemessenen Essigsäurekonzentrationen, was als deutlicher Hinweis dafür gewertet werden kann, dass ein Zusammenhang zwischen der freigesetzten Ameisensäure und dem Schädigungsgrad der Referenzpapiere besteht. Möglicherweise nimmt die Emission von Ameisensäure mit fortschreitender Alterung zu, zumindest emittierte das dunklere (und damit vermutlich stärker gealterte) Gewebe mehr Ameisensäure als das hellere Gewebe. Dies könnte die Beobachtung unterstützen, dass besonders die natürlich gealterten Testmaterialien im erweiterten Strlič-Test schlecht abschnitten.

Fazit

Flüchtige Essigsäure wurde in Verbindung mit musealen Sammlungen von Objekten auf Papier durch Restauratoren häufig als besonders kritisch beurteilt, unter Anderem, weil diese organische Säure oft in auffällig hohen Konzentrationen vorliegt, die die aller anderen VOCs um ein Vielfaches übersteigt. Dies ist beispielsweise der Fall, wenn Holzwerkstoffe zum Bau der Lagerungs- oder Ausstellungsmöblierung verwendet wurden. Werden entsprechende Werkstoffe dem Oddy-Test unterzogen, bestätigt sich die kritische Einschätzung dieser Materialien, was in Bezug auf Objekte anorganischer Zusammensetzung auch durchaus berechtigt ist, da Essigsäure beispielsweise auf Blei stark korrosiv wirkt. Die Ergebnisse des erweiterten Strlič-Tests zeigen zwar, dass ein Zusammenhang zwischen der Menge der durch die Testmaterialien freigesetzten Essigsäure und der Geschwindigkeit des Abbaus der Referenzpapiere besteht, und weisen damit die schädigende Wirkung flüchtiger Essigsäure auf Papier nach. Führt man sich jedoch vor Augen, dass die Holzwerkstoffe (Einlegeböden und Schrankaußenwände) als Hauptemissionsquellen für Essigsäure nicht schlechter abschnitten als das Whatmanpapier oder die alkalisch angereicherten, mit vinylacetatbasiertem Klebstoff verarbeiteten Hüllmaterialien (Archivkarton und Wellkarton), wird deutlich, dass diese Verbindung für die Bewertung der Innenraumluftqualität im Zusammenhang mit Objekten organischer Zusammensetzung von untergeordneter Bedeutung ist. Hingegen ist das Risiko, das von flüchtiger Ameisensäure auf Papierobjekte ausgeht, nach den hier ausgeführten Untersuchungen wesentlich höher, selbst wenn sie in geringerer Konzentration als Essigsäure vorliegt und in den am Oddy-Test orientierten Korrosionstests bei gleicher Konzentration eine wesentlich geringere Veränderung der Metallplättchen verursacht hat (siehe Kap. 6.2). Ein Grund hierfür ist, dass Ameisensäure (pK_s : 3,8) in wässriger Verdünnung zehnfach so stark dissoziiert wie Essigsäure (pK_s : 4,8). Dementsprechend mehr H_3O^+ Ionen bilden sich in Verbindung mit Wasser, die eine säurehydrolytische Spaltung der Cellulose und damit einen beschleunigten Papierabbau verursachen. Zudem zeigten die Extraktionsmessungen an im Magazinschrank exponierten Papieren (vgl. Kap. 6.8), dass gerade Papiere mit einem insgesamt hohen Aufnahmevermögen gegenüber organischen Säuren einen verhältnismäßig hohen Anteil an Ameisensäure einlagern,

was deren schädigende Wirkung verstärkt. Dass dem Einfluss flüchtiger Ameisensäure auf Papier bisher nicht ausreichend Bedeutung beigemessen wurde, äußert sich auch in den existierenden Normen und Standards zur Bewertung von Innenraumluftsituationen in graphischen Sammlungen (Kap. 4), der ISO Norm 11799:2003 (E) und dem PAS 198:2012, die beide Grenzwerte zwar für Essigsäure, nicht aber für Ameisensäure festlegen. Ein Grund hierfür mag sein, dass Ameisensäure einen niedrigen Siedepunkt aufweist und bei den Standards zugrunde liegenden Untersuchungen messtechnisch nicht mit erfasst wurde, wie es auch in den im Rahmen der Arbeit anfangs durchgeführten Untersuchungen der Fall war.

6.11 Eignung von Polyester-Folien zur langfristigen Lagerung von Objekten auf Papier

Polyesterfolien sind als Hilfsmittel zur Durchführung von Restaurierungsbehandlungen und zur temporären Montierung von Papierobjekten in Ausstellungen vielfach erprobt. Auch zur langfristigen Lagerung von Objekten auf Papier setzen zahlreiche Museen, Bibliotheken und Archive teils seit Jahrzehnten Polyesterfolien mit guten Erfahrungen ein⁷⁵. Sie kommen meist als mechanisch stabilisierende, transparente Hüllen zum Einsatz, die, einfach oder doppelt gefalzt, um die Objekte geschlagen werden. Alternativ können zwei aufeinander gelegte Folien an einer bis vier Kanten verklebt oder mittels Hitze oder Ultraschall verschweißt, und das Objekt eingeschoben werden.⁷⁶ Gerade in Deutschland besteht dennoch Unsicherheit darüber, ob sich Polyesterfolien zur langfristigen Lagerung von Objekten auf Papier eignen, welche Zusätze sie enthalten, und wie man aus der Vielzahl der auf dem Markt erhältlichen Folien die geeigneten Produkte identifiziert. Genaue Informationen hierzu sind dem Nutzer oft nur schwer zugänglich: die Hersteller und Vertreiber sind zwar für die angebotene Qualität und die Angabe von Additiven verantwortlich; da aber keine allgemein anerkannten Prüfverfahren oder Normen existieren, anhand derer Kunststofffolien als zur risikofreien Langzeitlagerung von Kulturgütern geeignet zertifiziert werden können, werden sich Hersteller und Vertreiber kaum dazu äußern oder gar eine Garantie aussprechen. Hinzu kommt, dass Produkte, die unter einem bestimmten Markennamen angeboten werden, wie „Mylar“ oder „Melinex“, von unterschiedlichen Herstellern stammen können. Derzeit existieren unzählige verschiedene Modifikationen von Polyesterfolien, die beispielsweise mit unterschiedlichen Oberflächenbeschichtungen zur Anpassung bestimmter Verarbeitungseigenschaften wie der Verbesserung der Bedruckbarkeit oder der Heißsiegelfähigkeit ausgestattet sein können. Vom Einsatz *oberflächenbeschichteter* Folien zur Lagerung und Präsentation musealer Objekte wird grundsätzlich abgeraten, da sie möglicherweise chemisch instabil sein und Objektveränderungen verursachen können (Taylor 1989).

Das folgende Kapitel widmet sich der Eruiierung der Eignung von Polyesterfolien zur Lagerung von Objekten auf Papier, da auch zur Neulagerung der Sammlung Schinkel am Kupferstichkabinett der Einsatz von Umschlägen aus Polyesterfolie erwogen wurde (zur Umsetzung siehe Kap. 8).

Chemische Zusammensetzung und Eigenschaften

Unter dem Überbegriff „Polyesterfolien“ werden alle Folien zusammengefasst, die aus Polymeren mit Esterfunktionen $[-(-CO-O-)-]$ in ihrer Hauptkette bestehen. Zur Gruppe der Polyesterfolien gehören unter Anderem thermoplastische, biaxial verstreckte Polyethylenterephthalat(PET)-Folien (Handelsnamen Mylar-, Melinex- und Hostaphanfolie), die üblicherweise im Bereich der Konservierung und Restaurierung zum Einsatz kommen. Im Vergleich zu anderen Kunststofffolien (Polyethylen-, Polycarbonat-, Cellophan-, Polypropylenfolien) gelten PET-Folien als besonders alterungsbeständig (Taylor 1985). In den am Rathgen-Forschungslabor der Staatlichen Museen zu Berlin durchgeführten Oddy-

⁷⁵ Referenzen: Library of Congress Washington, British Museum London, Bibliothèque Nationale Paris, Architekturmuseum Frankfurt.

⁷⁶ <http://www.nedcc.org/free-resources/preservation-leaflets/4.-storage-and-handling/4.9-storage-solutions-for-oversized-paper-artifacts>

Tests wurde eine unbeschichtete⁷⁷ sowie eine silikonisierte⁷⁸ PET-Folie als zur langfristigen Lagerung von Kulturgut geeignet beurteilt (siehe Kap. 6.1). Allerdings gibt der Oddy-Test keine Auskunft zur Anwesenheit schwerflüchtiger Komponenten oder von Feststoffen in der Folie, die sich im direkten Kontakt auf Objekte übertragen und diese möglicherweise schädigen könnten. Typische, Kunststofffolien beigesetzte Additive sind

- Gleitmittel
- Antiblockmittel
- Antistatika
- interne und externe Weichmacher sowie
- UV-Stabilisatoren.

Antioxidantien und UV-Stabilisatoren kommen bei PET-Folien aufgrund ihrer guten Alterungseigenschaften nicht zum Einsatz (Piringer 1993: 55). Auch physikalische Weichmacher können bei PET-Folien ausgeschlossen werden (Nentwig 2006: 158). Hingegen ist die Ausstattung mit Gleit- und Antiblockmitteln bei PET-Folien durchaus üblich, was aber aus den Produktdatenblättern nicht zwangsläufig hervorgeht.

Gleitmittel sind Zusätze, durch die sich rheologische Probleme in der Kunststoffschmelze bei erhöhten Temperaturen kontrollieren lassen (Piringer 1993: 53). Weiterhin lässt sich durch Gleitmittel das Reibungsverhalten einer Folie einstellen, was deren Aufrollung und maschinelle Weiterverarbeitung erleichtert (Nentwig 2006: 179). Als Gleitmittel werden meist Fettsäureamide eingesetzt. Sie werden dem geschmolzenen Kunststoff beigemischt und wandern während der Erstarrung an die Folienoberfläche, wo sie sich zu einer geschlossenen Schicht anordnen (Nentwig 2006: 180). Geringere Mengen an Gleitmitteln können nur anhand naturwissenschaftlicher Analysen nachgewiesen werden. An der Library of Congress wurde die PET-Folie eines chinesischen Herstellers per Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie (FTIR) und Echtzeitmassenspektrometrie (DART MS) untersucht. In der FTIR wurden keinerlei Zusätze festgestellt, während die DART-MS die Anwesenheit des Fettsäureamids Erucamid (cis-13-Docosenamid) als Gleitmittel nachwies. Laut Aussage des Herstellers stammten diese Additive nicht aus der Folie selbst, sondern aus den Verpackungsmaterialien, in denen die Folie geliefert worden war. Bei einer zweiten Charge desselben Herstellers, die anders eingepackt war, konnten keine Gleitmittel mehr festgestellt werden. Daraus wurde geschlossen, dass die untersuchte PET-Folie alle Anforderungen für eine Langzeitlagerung papierbasierter Objekte erfüllt.⁷⁹

Antiblockmittel sind eine Untergruppe der Gleitmittel, die das Verblocken der Folie bei Aufrollung verhindern sollen. Es handelt sich um anorganische Substanzen wie Silikate oder Talkum, die dem geschmolzenen Kunststoff in Mengen zwischen 0,05 und 0,1% beigesetzt werden. Den Gleitmitteln vergleichbar wandern sie während der Erstarrung an die Oberfläche, oder werden direkt auf die Folienoberfläche aufgebracht (Nentwig 2006: 180). Antiblockmittel sind visuell oder haptisch kaum zu erkennen. Ihre Anwesenheit kann aber nachgewiesen werden, indem man die Flächen einer Folie überei-

⁷⁷ Bezug 2011: GMW Vielsheim; Art. Mylarfolie D

⁷⁸ Bezug ca. 2005: GMW Vielsheim, nicht mehr im Sortiment. Die Oberfläche der Folie lässt sich leicht unter Bildung von Rückständen abreiben und ist daher trotz Bestehen des Oddy-Tests nicht zur langfristigen Lagerung von Objekten auf Papier geeignet.

⁷⁹ http://www.loc.gov/preservation/scientists/projects/polyester_film.html

einander schiebt (Abb. 77). Gleiten die Flächen ohne Widerstand übereinander, sind Antiblockmittel vorhanden, blockieren die Folien und bilden Newton'sche Ringe, wurden keine Antiblockmittel zugesetzt (Nishimura 2011). Nach diesem Test sind fast alle der in Deutschland für den Restaurierungsbedarf angebotenen PET-Folien mit Antiblockmitteln ausgestattet, was aber in den mitgelieferten Produktdatenblättern nicht angegeben ist. Einzige Ausnahme ist nach eigenen Tests die Folie Melinex OD.⁸⁰

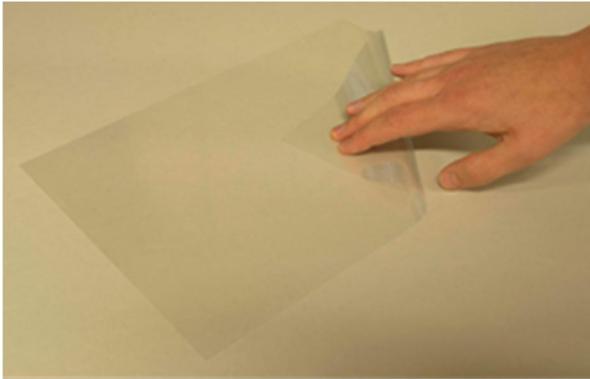


Abb. 77: Die Anwesenheit von Blockmitteln kann durch Übereinanderschieben einer Folie überprüft werden

Allerdings haben die als Antiblockmittel und Gleitmittel bekannten Substanzen (Silikate, Talkum, Stereamide, Oleamide) eine hohe chemische Stabilität (Nishimura 2011), weshalb davon auszugehen ist, dass sie keinen schädigenden Einfluss auf das chemische Alterungsverhalten papierbasierter Objekte haben.

Physikalische und mechanische Eigenschaften

Optische Eigenschaften

Der entscheidende Vorteil des Einsatzes einer PET-Folie zur Lagerung von Objekten auf Papier gegenüber allen anderen Hüllmaterialien ist ihre Transparenz. Sie gewährleistet, dass das inliegende Objekt während der Handhabung, des Transports und der Nutzung sichtbar ist, ohne dass die schützende Umhüllung geöffnet oder entfernt werden muss. Die Transparenz eines Materials wird durch Messung der Intensität einer Lichtquelle mit und ohne das Zwischenlegen desselben festgestellt, der Messwert wird in % angegeben. Folien erscheinen ab einer Transparenz von ca. 90% dem Auge glasklar (Nentwig 2006: 89). Die Transparenz der Melinex OD-Folie betrug nach eigenen Tests 92%, die einer zum Vergleich getesteten Polyethylenfolie⁸¹ bzw. Cellophanfolie⁸² (die allerdings beide aufgrund ihrer mechanischen wie auch ihrer Alterungseigenschaften nicht für eine Langzeitlagerung von Papierobjekten geeignet sind) lag bei 95,7% bzw. 93,7%. Bei Betrachtung weiß, grau und schwarz gefärbter Papiere durch eine PET-Folie wirken diese etwas dunkler als bei Betrachtung durch (ungealterte) Polyethylen- oder Cellophanfolie (Abb. 78). Für eine Nutzung nachteilig kann die leichte Spiegelung der Folien bei ungünstigen Beleuchtungsbedingungen sein.

⁸⁰ Bezug 2011: Pütz, Taunusstein

⁸¹ Bezug 2011: Rheinische Kunststoffwerke über Pütz, Taunusstein, Art.: LDPE + LLDPE Flachfolie

⁸² Bezug 2011: Innovia Films über Pütz, Taunusstein, Art.: NatureFlex™ NP

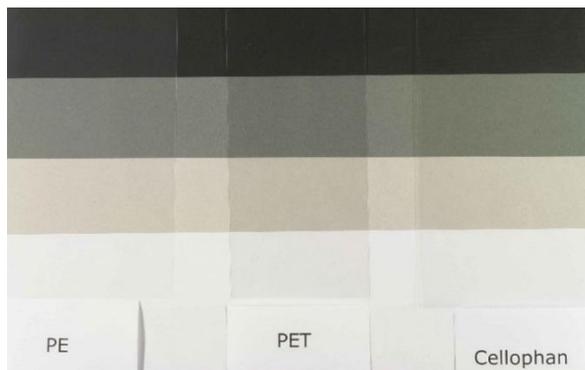


Abb. 78: Durch das Unterlegen eines schwarzen (oberstes Feld), grauen (2. Feld von oben) und weißen (3. Feld von oben) Papiers unter PE-, PET- und Cellophanfolie wurde die Transparenz bzw. der verdunkelne Effekt der jeweiligen Folien getestet.

Permeabilität gegenüber Wasserdampf, Sauerstoff und flüchtiger Essigsäure

Permeabilität bezeichnet die Eigenschaft eines Materials, Gase, Dämpfe oder Flüssigkeiten passieren zu lassen (siehe auch Kap. 7.2). Die Durchlässigkeit einer Folie ist gegenüber jedem Gas bzw. flüchtiger Verbindung spezifisch und hängt von ihrer chemischen Verwandtschaft zum diffundierenden Stoff, ihrer Kristallinität und Dicke ab (Nentwig 2006: 98). Die Durchlässigkeit von PET-Folien gegenüber Wasserdampf liegt abhängig von der Foliendicke bei ca. 10 bis 100 g/m², die gegenüber Sauerstoff bei 2,3 cm³/m² (Produktdatenblatt Dupont Mylar). Zur Permeabilität von PET-Folien gegenüber flüchtigen organischen Säuren liegen nach Kenntnis der Autorin keine Angaben vor. Um zumindest ihre Durchlässigkeit gegenüber flüchtiger Essigsäure im Vergleich zu papierbasierten Hüllmaterialien und anderen Kunststofffolien einordnen zu können, wurden Tests mit AD-Strips durchgeführt. AD-Strips sind papierbasierte Farbindikatoren, deren Farbstoff Bromocresol sich in Anwesenheit flüchtiger Essigsäure und anderer saurer Gase von Blau über Grün zu Gelb verfärbt (Grzywacz 2006).⁸³ Bei dem Test wurde in Petrischalen jeweils ein mit 0,5 ml Essigsäure (100%) getränktes Filterpapier gelegt. Die Petrischalen wurden mit PET-, PE-, Cellophanfolie⁸⁴ und archivbeständigem Karton⁸⁵ bedeckt und anschließend jeweils ein AD-Strip auf der Folien- bzw. Kartonaußenseite positioniert. Anschließend wurden die Schalen mit einem Glasdeckel verschlossen, wobei die Folien bzw. der Karton überstanden, so dass sie beim Aufsetzen des Deckels mit nach unten geklappt und zwischen die beiden Schalenränder geklemmt wurden. Auf diese Weise gelangt Essigsäure, die am Spalt zwischen Glas und Folie bzw. Karton austritt, in den Außenraum, während im Innenraum der Petrischale nur die durch die Barrierematerialien permeierende Essigsäure detektiert wird.

⁸³ Die Indikatoren wurden am Image Permanence Institute (IPI) in Rochester zur Einschätzung des Zersetzungsgrades von acetatbasierten Filmmaterialien unter Freisetzung von Essigsäure, dem sogenannten „Vinegar Syndrome“ entwickelt (<https://www.imagepermanenceminstitute.org/imaging/ad-strips>), fanden aber bald auch Anwendung in anderen Untersuchungen, wie einem am öOddy-Test angelehnten Verfahren zur Einschätzung der Emission saurer flüchtiger Verbindungen aus Lagerungs- und Ausstellungsmaterialien (Nicholson und O’Loughlin 1996) oder zur Feststellung der Dichtigkeit versiegelter Umhüllungen zur Lagerung von Daguerrotypen (Wiegandt 2005).

⁸⁴ Bezug der Folien s.o.

⁸⁵ Bezug 2010: Klug Conservation, Immenstadt, Art.Nr. 048/130



Abb. 79: Verfärbung der auf die unterschiedlichen Barrierematerialien über Essigsäure gelegten AD-Strips nach 2 min

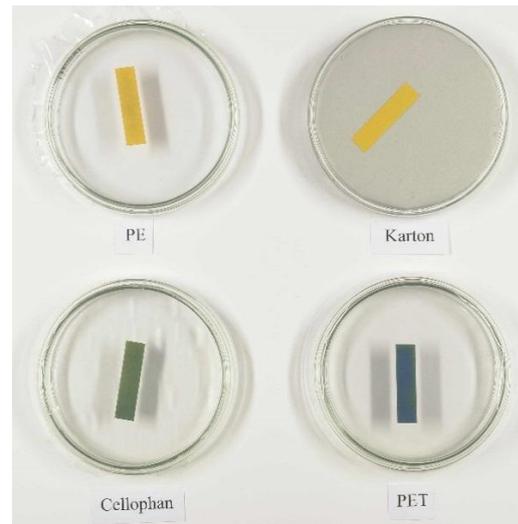


Abb. 80: Verfärbung der auf die unterschiedlichen Barrierematerialien über Essigsäure gelegten AD-Strips nach 10 min

Es wurde erwartungsgemäß festgestellt, dass die Permeabilität des Kartons gegenüber flüchtiger Essigsäure größer ist als die der Folien, und dass sich dementsprechend der auf dem Karton liegende Indikator deutlich schneller und stärker verfärbte. Innerhalb der Kunststofffolien zeigte PET-Folie die geringste, PE-Folie die höchste Permeabilität gegenüber Essigsäure (Abb. 79 und Abb. 80).

Dimensionsstabilität

PET-Folien werden durch Flachextrusion, das heißt, durch das Pressen des Kunststoffes durch eine flache Düse hergestellt. Die extrudierte Folie wird abgekühlt und erneut auf 90°C erwärmt, um biaxial verstreckt zu werden. Die Folie ist in diesem Zustand noch nicht dimensionsstabil. Erst bei einer weiteren Erhitzung auf 180°C bis 200°C tritt eine Kristallisation und Fixierung des morphologischen Zustands ein (Nentwig 2006: 156). Eine Restschumpfung von 1,5% kann bei Erhitzung eintreten, bei Raumtemperatur sind PET-Folien dimensionsstabil (Produktdatenblatt DuPont Mylar). Taylor (1985) konnte selbst bei einer Erhitzung einer PET Folie auf 248°C keine Verformungen oder Dimensionsveränderungen feststellen.

Weiterreißwiderstand

Der Weiterreißwiderstand beschreibt den Widerstand, der überwunden werden muss, um eine bereits eingerissene bzw. eingeschnittene Folie weiter zu reißen. Eine PET-Folie in einer Dicke zwischen 100 und 125 µm besitzt nach empirischen Tests einen für unsere Zwecke ausreichenden Weiterreißwiderstand: bei dem Versuch, einen vernähten und damit perforierten Umschlag aus einer Kombination einer Folie und Karton auseinanderzureißen, riss zuerst der Karton, nicht die Folie.

Steifigkeit und Elastizität

Eine Folie muss eine ausreichende Steifigkeit besitzen, um das inliegende Objekt mechanisch zu unterstützen und sich gegebenenfalls gut zurückschlagen zu lassen, ohne dass Knicke und V-förmige Falten entstehen. PET-Folie einer Stärke von 100 bis 125 µm entspricht dieser Anforderung und ist daher als Hüllmaterial zur mechanischen Stabilisierung fragiler Objekte auf Papier geeignet. Zugleich verfügen PET-Folien über eine ausreichende Elastizität, um gefalzt oder gebogen werden zu können, ohne zu brechen. Bei einem zu steifen und dicken (über 150 µm) Material besteht allerdings die Gefahr, dass sich die Folie beim Öffnen des Umschlages nach innen wölbt und die harte Ecke/ Kante auf

das Objekt stößt oder darüber hinweg schleift, was dessen mechanische Schädigung verursachen kann.

Kratzempfindlichkeit

Eine Folie ist grundsätzlich empfindlicher gegenüber Finger- und Kratzspuren als papierbasierte Hüllmaterialien. Sie beeinträchtigen die Transparenz der Folie und machen sie unansehnlich. Die Kratzempfindlichkeit von PET-Folie im Vergleich zu PE- und Cellophanfolie wurde getestet, indem ein mit einem Gewicht von 800 g beschwertes Schleifpapier mit einer 220er Körnung über diese gezogen wurde. Auf schwarzen Karton gelegt, konnten die durch das Schleifpapier verursachten Kratzer miteinander verglichen werden. PET-Folie erwies sich im Vergleich zu den anderen beiden Folien als etwas weniger kratzempfindlich (Abb. 81). Auf Cellophanfolie bildeten sich durch die Welligkeit der Folie strahlenförmige Kratzer.

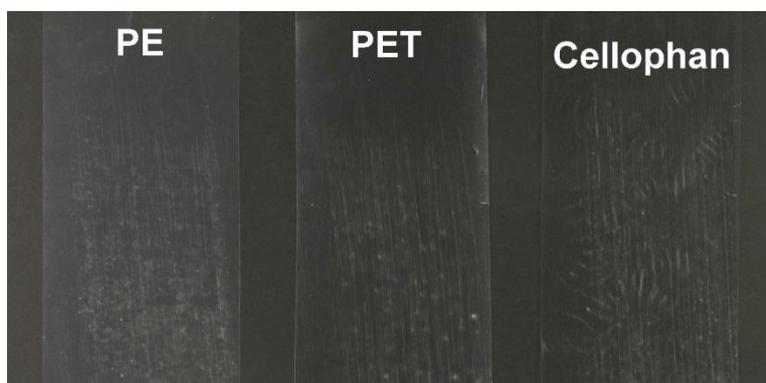


Abb. 81: Test zur Kratzempfindlichkeit von PE-, PET- und Cellophanfolie

Glätte

Eine weitere positive Eigenschaft der PET-Folie ist ihre Glätte, die ein leichtes Übereinandergleiten von Umschlägen oder anderen Hüllen im Stapel gewährleistet. Allerdings hat die Härte und Glätte der Folie auch den Nachteil, dass sie bei gleichzeitiger Einwirkung von Druck zur Komprimierung offener, matter Papier- oder Malschichtoberflächen und damit zu Glanzspuren und zur unbeabsichtigten Verdunklung infolge einer veränderten Lichtreflexion führen kann. Die Lagerung oberflächenempfindlicher Objekte unter PET-Folie ist daher nicht zu empfehlen.

Statische Aufladung

Ein weiterer Nachteil der PET-Folie besteht in ihrer statischen Aufladung, weshalb auch von ihrer Verwendung für Werke mit pudrigen, abriebempfindlichen Zeichen- und Malmedien grundsätzlich abzuraten ist.⁸⁶ Zugleich zieht PET-Folie auch Staub an, der sich vor allem auf die Folienußenseite, an offenen Kanten auch auf Objekte übertragen kann. Ein positiver Aspekt der statischen Aufladung kann die leichte Fixierung eines Blattes innerhalb einer Folienumhüllung sein, die ein Verrutschen oder Herausgleiten des Werks verhindert, und damit einer mechanischen Schädigung vorbeugt.

Gewicht

Das Gewicht einer 125 µm dicken, zur Lagerung von Papierobjekten ausreichend steifen PET-Folie beträgt ca. 175 g/m², das eines vergleichbaren, alternativ in Frage kommenden, 250 µm bzw. 550 µm starken Archivkartons 240 g/m² bzw. 530 g/m². Mit der Verwendung einer Folie als Hüllmaterial ist also

⁸⁶ <http://www.nedcc.org/free-resources/preservation-leaflets/4.-storage-and-handling/4.9-storage-solutions-for-oversized-paper-artifacts>

ein geringerer Gewichts- wie auch Platzzuwachs als bei der Verwendung eines Kartons verbunden, was angesichts der geringen räumlicher Kapazitäten am Kupferstichkabinett und dem großen Format vieler Objekte ein wichtiges Auswahlkriterium ist.

Akkumulation von Essigsäure innerhalb von Umschlägen bei gestapelter Lagerung – künstliche Alterungsversuche⁸⁷

Bei der Untersuchung der VOC-Emissionen aus den einzelnen Lagerungsmaterialien (Kap. 6.4) war gezeigt worden, dass die Papiere Schinkels bzw. deren Untersatzkartons flüchtige, teils schädigende (Kap. 6.10) Verbindungen freisetzen. Zugleich hatte der Test zur Durchlässigkeit der unterschiedlichen Folien bzw. des Kartons ergeben, dass Karton zumindest gegenüber flüchtiger Essigsäure wesentlich permeabler ist als PET-Folie, und PET-Folie auch innerhalb der drei getesteten Kunststofffolien die geringste Durchlässigkeit zeigt. Da geplant war, im Zuge der Neulagerung der Sammlung Schinkel die einzelnen Werke in Umschläge einzulegen, ergab sich die Frage, wie sich die Verwendung von PET-Folie als Umschlagmaterial auf die VOC-Konzentration in der Objektumgebung auswirken würde. Trotz des häufigen Einsatzes dieses Materials im Bereich der Konservierung und Restaurierung existieren nur wenige Untersuchungen mit teils kontroversen Ergebnissen zu diesem Thema:

Havermans (1999) testete den Einfluss einer Einkapsulierung, das heißt der vierseitigen Versiegelung einzelner Papiere in PET-Folie auf deren Alterungsverhalten. Er stellte fest, dass der pH-Wert enkapsulierter Papiere während der künstlichen Alterung bei 70 +/- 0,5°C und 55 +/- 2% rF sank, besonders, wenn diese holzhaltig waren, während er sich bei nicht enkapsulierten Papieren unter den gewählten Alterungsbedingungen nicht signifikant veränderte. Dennoch konnte anhand mechanischer Prüfmethoden, einer Quantifizierung wasserlöslicher Degradationsprodukte und einer Bestimmung des Weißgrads keine Beschleunigung des Abbaus der enkapsulierten Papiere im Vergleich zu nicht enkapsulierten Papieren festgestellt werden.

Shahani (1995) wies hingegen anhand mechanischer Prüfmethode an neuen, bei 90°C und 50% rF künstlich gealterten Offset-Papieren nach, dass eine Einkapsulierung deren Degradation beschleunigt. Bei einer Versiegelung der PET-Hülle an nur zwei anstatt an allen vier Kanten verlangsamte sich der Papierabbau im Vergleich zu den vollständig in Folie eingeschlossenen Papieren, verlief aber dennoch schneller als bei frei hängend gealterten Papieren. Shahani stellte zudem fest, dass das Beifügen eines alkalisch angereicherten Papiers die Alterungsrate der enkapsulierten Papiere herabsetzte. Die Ausstattung der Papiere selbst mit einer alkalischen Reserve erwies sich als die wirksamste Maßnahme zur Verlangsamung des Papierabbaus. Shahani schlussfolgerte, dass der positive Effekt der alkalischen Reserve darauf hindeutet, dass während der Papieralterung flüchtige, teils saure Abbauprodukte freigesetzt werden, die sich innerhalb der Hülle akkumulieren und durch die eingebrachten Alkalien neutralisiert werden.

Jüngste Untersuchungen von Baty und Minter (2013) an historischen, alauhaltigen, holzfreien Papieren ergaben im Gegensatz zu den oben zitierten Quellen, dass eine Einkapsulierung den Alterungsverlauf im Vergleich zu nicht enkapsulierten Papieren nicht negativ beeinflusst, wobei die Autoren als Untersuchungsmethode die Bestimmung des Molekulargewichts nach künstlicher Alterung bei relativ niedrigen Temperaturen von 45 bzw. 60°C über einen Zeitraum von 11, 22 und 33 Wochen heranzogen. Die Ausstattung der Testpapiere mit einer alkalischen Reserve konnte die Alterung aller Papierproben signifikant verlangsamen, unabhängig davon, ob sie enkapsuliert oder nicht enkapsuliert waren. Die Autoren vermuten, dass der Grund für das Abweichen der eigenen Ergebnisse von denen der vorangegangenen Untersuchungen Shahanis (1995) in der Verwendung ungealterter oder aus reiner

⁸⁷ Durchführung der instrumentellen Analytik: Ute Henniges, Kyujin Ahn und Antje Potthast, Universität für Bodenkultur Wien, Abteilung für Chemie nachwachsender Rohstoffe

Cellulose bestehender Testpapiere bei Shahani liegen könnte. Ein weiterer, die Abweichung beeinflussender Faktor könne die von Shahani durchgeführte künstliche Alterung der enkapsulierten Proben bei hohen Temperaturen und über einen relativ kurzen Zeitraum sein, was möglicherweise die Übertragbarkeit der Testergebnisse auf reale Lagerungssituationen in Frage stelle.

Versuchsaufbau

Zur Untersuchung der Anreicherung von VOCs in nur einseitig verschlossenen Umschlägen aus PET-Folie bzw. aus Karton wurden in Vorbereitung auf die Neulagerung der Sammlung Schinkel künstliche Alterungstests im Stapel durchgeführt. Stellvertretend für die originalen Objekte wurden Whatman-Nr. 1 Filterpapiere sowie natürlich gealterte, ligninfreie Papiere⁸⁸ (Maße: 20,5 x 14 cm) für fünf Tage in einem dichten Behälter (Versiegelung in Aluminiumverbundfolie) über Eisessig bei Raumklimabedingungen (ca. 20°C, ca. 50% rF) ausgehängt. Anschließend wurden die Papiere für drei weitere Tage unter einer Absauganlage getrennt liegend ausgelüftet. Aus jeweils 16 Whatmanpapieren bzw. 6 natürlich gealterten Papieren⁸⁹ wurden folgende Stapel gebildet:

- Stapel „mit Kartonumschlag“: Papiere, einzeln eingelegt in Umschläge (Maße: 23,5 x 15,5 cm) aus mittig gefalztem Archivkarton (hellgrau, 240 g/m²)⁹⁰
- Stapel „mit Folienumschlag“: Papiere, einzeln eingelegt in Umschläge (Maße: 23,5 x 15,5 cm) aus mittig gefalzter PET-Folie (Melinex OD 125 µm)⁹¹
- Stapel „ohne Umschlagmaterial“: Papiere (Maße: 20,5 x 14 cm) direkt übereinander gelegt.

Sowohl die Testpapiere als auch die Umschlagmaterialien wurden bei 80% rF und ca. 20°C Temperatur vorkonditioniert und anschließend zu den jeweiligen Stapeln zusammengefügt. Die Stapel wurden luftdicht in Aluminiumverbundfolie (120 g/m²) versiegelt, wobei kein Vakuum erzeugt wurde, sondern um die Stapel herum ein Luftraum gelassen wurde. Die Stapel wurden mit Gewichten (2300 g, ca. 6,3 g/cm²) ganzflächig beschwert und einer künstlichen, dynamischen Alterung unterworfen (Temperatur zwischen 80°C bzw. 50°C⁹², Zyklen jeweils 7 h⁹³). Die zyklisch schwankende Temperatur sollte zum Einen die Alterung der Papiere beschleunigen, zum Anderen Ad- und Desorptionsprozesse, sowohl der VOCs als auch der relativen Feuchte innerhalb des Stapels verstärken. Nach künstlicher Alterung wurden die verschweißten Pakete geöffnet und die entnommenen Papiere an die Universität für Bodenkultur, Wien verschickt. Dort wurde jeweils aus der Mitte der Papierbögen eine Probe entnommen, an der die Verteilung des Molekulargewichts ermittelt und deren Mittelwert bestimmt wurde.

Ergebnisse: Whatmanpapier

Die Alterungsergebnisse (Abb. 82 bis Abb. 84) deuten darauf hin, dass sich das Einlegen der Whatmanpapiere in Umschläge negativ auf dessen Alterungsverhalten auswirkt: Bei einer Alterung ohne zusätzliches Umschlagmaterial unterscheiden sich die Ergebnisse der im Stapel gealterten Papiere

⁸⁸ Das Probenmaterial wurde einem Buch von 1961 entnommen. Ligninfrei nach Phloroglucintest.

⁸⁹ Aufgrund der begrenzten Probenmenge bestanden die Stapel nur aus 6 Lagen.

⁹⁰ Bezug 2011: Klug Conservation, Immenstadt, Art. Nr. 048/130

⁹¹ Bezug 2011: Bezug: Pütz, Taunusstein

⁹² Die Außenfeuchte im Alterungsschrank betrug 70%, hat aber keinen Einfluss auf die relative Feuchte innerhalb der versiegelten Päckchen.

⁹³ Alterungsschrank: Heraeus Vötsch HC 7020, Rathgen-Forschungslabor

kaum von der ungealterten Referenz. Dagegen nimmt das Molekulargewicht der zusätzlich in Umschläge gelegten Papiere – unabhängig vom Umschlagmaterial – nach einer Alterung im Stapel im Vergleich zur Referenz signifikant ab. Innerhalb der einzelnen Stapel ist insofern ein ähnliches Muster zu beobachten, als dass die Alterung in der obersten Lage etwas langsamer zu verlaufen scheint als im Kern und im unteren Teil des Stapels. Dies gibt einen Hinweis darauf, dass es bei gestapelter Lagerung von Papieren mit eigenem Emissionspotential zu einer Akkumulation schädigender VOCs kommt, besonders dann, wenn die Papiere zusätzlich in Schutzumschlägen liegen. Anders als erwartet fielen die Alterungsergebnisse für die in Folienumschlägen gealterten Papierproben nicht schlechter aus als für die in Kartonumschlägen positionierten Proben, obwohl die Tests zur Permeabilität ergeben hatten, dass Karton zumindest gegenüber flüchtiger Essigsäure wesentlich durchlässiger ist als PET-Folie.

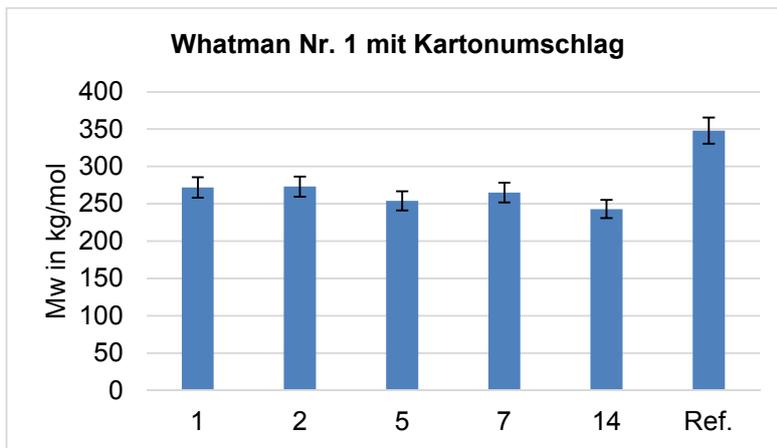


Abb. 82: Gewichtsmittel des Molekulargewichts der über Essigsäure exponierten Whatman-Nr. 1 Filterpapiere, nach künstlicher Alterung im Stapel in Umschlägen aus Karton (x-Achse: Lage im Stapel; 1 = oberster Umschlag; 14 = unterster Umschlag, Standardabweichung ca. 5%).

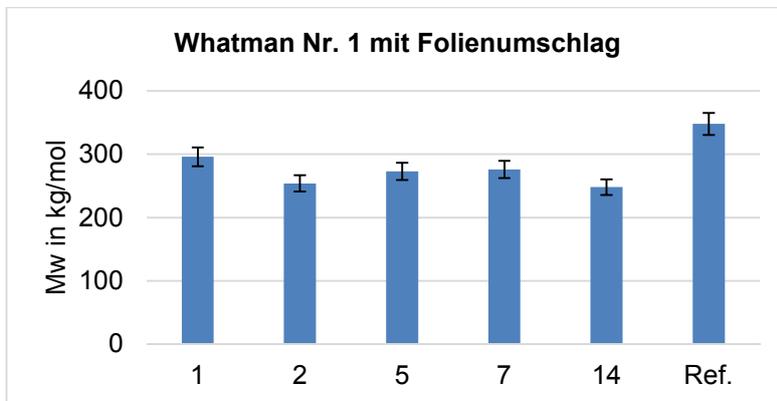


Abb. 83: Gewichtsmittel des Molekulargewichts der über Essigsäure exponierten Whatman-Nr. 1 Filterpapiere, nach künstlicher Alterung im Stapel in Umschlägen aus Folie (x-Achse: Lage im Stapel; 1 = oberster Umschlag; 14 = unterster Umschlag, Standardabweichung ca. 5%).

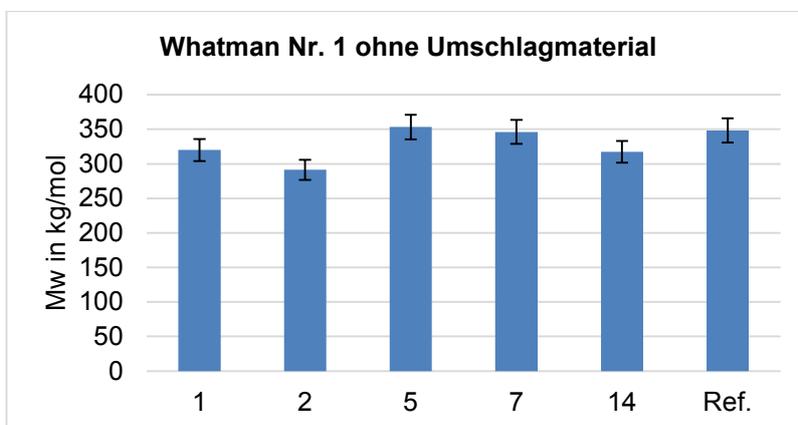


Abb. 84: Gewichtsmittel des Molekulargewichts der über Essigsäure exponierten Whatman-Nr. 1 Filterpapiere, nach künstlicher Alterung im Stapel ohne zusätzliches Umschlagmaterial (x-Achse: Lage im Stapel; 1 = oberster Umschlag; 14 = unterster Umschlag, Standardabweichung ca. 5%).

Ergebnisse: natürlich gealtertes, ligninfreies Papier

Die natürlich gealterten, ligninfreien Papiere zeigen bezüglich ihres Alterungsverhaltens in Abhängigkeit vom Stapelaufbau wesentlich geringere Unterschiede als die Whatmanpapiere, was eine eindeutige Interpretation der Ergebnisse erschwert. Zur besseren Vergleichbarkeit sind sie daher in einem einzigen Diagramm (Abb. 85) einander gegenübergestellt. Bei allen drei Stapeln führt die künstliche Alterung der Papiere zu einer deutlichen Beschleunigung des Papierabbaus im Vergleich zur ungealterten Referenz. Im Stapel ohne Umschlagmaterial scheint die Lage innerhalb des Stapels einen geringeren Einfluss auf die Alterung zu haben als bei den beiden Stapeln mit den zusätzlich in Umschlägen liegenden Papieren. Bei letzteren zeigen die Papiere in den beiden oberen Lagen des Stapels wieder einen langsameren Abbau als in Lage 4 und 6, d.h. in der Mitte bzw. in der untersten Lage. Während in den beiden oberen Stapellagen der Karton besser abschneidet als die Folie, d. h. die Alterung der Papiere langsamer verläuft, nivellieren sich in Lage 4 und 6 die Unterschiede, in der untersten Lage schneidet die Folie sogar etwas besser ab als Karton. Dieses Ergebnis gibt möglicherweise einen Hinweis darauf, dass die Luftzusammensetzung innerhalb der Umschläge nur in den obersten Lagen des Stapels durch die Permeabilität des Umschlagmaterials beeinflusst wird, weiter unten jedoch eine nur untergeordnete Rolle spielt (s.u.).

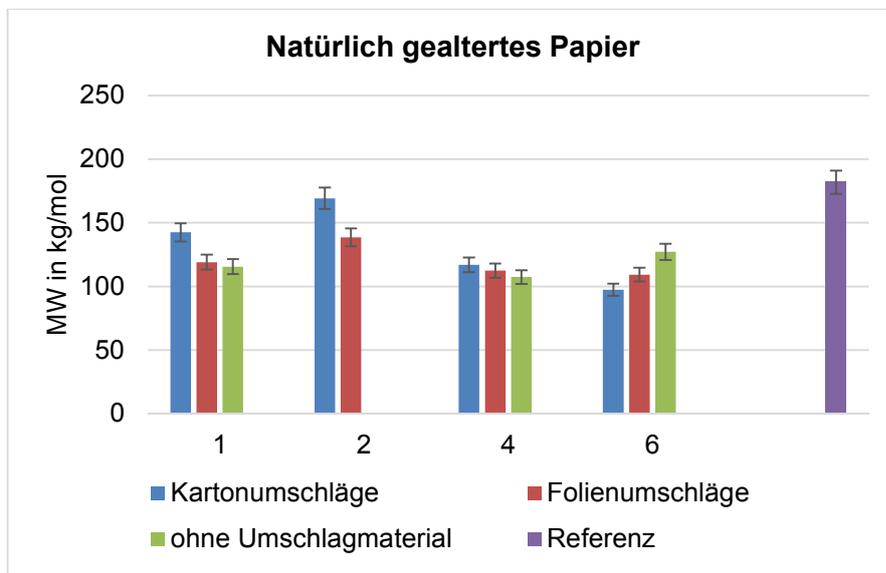


Abb. 85: Gewichtsmittel des Molekulargewichts der natürlich gealterten, ligninfreien Papiere nach künstlicher Alterung im Stapel in Kartonumschlägen, Folienumschlägen und ohne zusätzliches Umschlagmaterial (x-Achse: Lage im Stapel; 1 = oberster Umschlag; 6 = unterster Umschlag) Bei dem Stapel ohne Umschlagmaterial wurde das Alterungsverhalten des Papiers in Lage 2 nicht erfasst (Standardabweichung ca. 5%).

Akkumulation von Essigsäure in Umschlägen bei gestapelter Lagerung – Tests mit AD-Strips

Parallel zu den Alterungsversuchen wurden Tests zur Anreicherung organischer Säuren in gestapelter Lagerung anhand von AD-Strips durchgeführt. Ziel war zu überprüfen, ob der festgestellte, beschleunigte Abbau der Papiere im Stapel bzw. innerhalb der Umschläge tatsächlich auf eine Akkumulation saurer flüchtiger Verbindungen zurückzuführen ist. Der Einsatz von Farbindikatoren wurde jüngst kritisch beurteilt (Schieweck 2014), da eine quantitative Bestimmung der Konzentration gasförmiger Säuren in einem Luftraum anhand eines Abgleichs der Farbveränderung der AD-Strips mit der mitgelieferten Farbskala des IPI nur in sehr grober Annäherung möglich ist.⁹⁴ Mehrere Lufträume, d.h. mehrere Indikatoren können jedoch anhand der feinen Farbabstufungen sehr präzise *miteinander verglichen* werden. Ein Vorteil von AD-Strips ist, dass ihre Anwendung keine künstliche Alterung oder Probenahme voraussetzt. Dies ermöglichte im vorliegenden Fall die Einbeziehung der originalen Objekte in die Tests sowie einen Versuchsaufbau, der die reale Lagerungssituation bezüglich der vorliegenden Materialkombinationen, der Form der Aufbewahrung wie auch der gegebenen Raumsituation (Klimatisierung, Möblierung, AER) musterhaft abbildet.

Versuchsaufbau

Die originalen, auf historischen Untersatzkartons kaschierten Zeichnungen Schinkels⁹⁵ (Maße: 62 x 41 cm) wurden einzeln in verschiedenartige Umschläge gelegt und jeweils aus sieben Blättern bzw. Umschlägen ein Stapel gebildet. Es wurden drei unterschiedliche Stapelvarianten (Format 70 x 50 cm) aufgebaut, wobei die ersten beiden Varianten die zukünftig avisierte, die dritte Variante die bisherige Form der Aufbewahrung repräsentiert:

Stapel „K“: Objekte in Umschlägen aus mittig gerilltem und gefalztem Archivkarton, 240 g/m² (Bezeichnung: „K“ für Karton).

Stapel „F“: Objekte in Umschlägen aus einer Vorderseite aus PET-Folie (Melinex OD) und einer Rückseite aus Archivkarton (Bezeichnung: „F“ für Folie). Folie und Karton wurden an einer Längsseite mit einem Papierselbstklebestreifen⁹⁶ verbunden.

Stapel „O“: besteht nur aus Objekten ohne Umschläge (Bezeichnung: „O“).

In jedem Umschlag wurden AD-Strips an mehreren Stellen positioniert (Abb. 86). Die Buchstaben „a“ bis „d“ bezeichnen die Lage der AD-Strips innerhalb eines Umschlags, die Nummern „1“ bis „7“ die Lage im jeweiligen Stapel, wobei „1“ der oberste Umschlag und „7“ der unterste Umschlag ist. Bei Stapel „O“ (ohne Umschlagmaterialien) wurden die AD-Strips auf dem Rand der Untersatzkartons, und zwar möglichst weit innen in Nähe des Objekts positioniert. Die drei Stapel wurden für 4 Wochen in einem Planschrank („P“) aus pulverbeschichtetem Metall außerhalb des Magazins bei Raumklimabedingungen (20°C, 50–55% rF) gelagert. Sie wurden flächig mit Passepartoutkarton (Format 75 x 55 cm) mit einem Gewicht von insgesamt ca. 2000 g, d.h., mit ca. 2 g/cm² beschwert, um eine in der Fläche möglichst gleichmäßige Verdichtung des Stapels zu gewährleisten. Darüber hinaus wurden weitere AD-Strips frei im Planschrank außerhalb der Umschlag- bzw. Objektstapel exponiert (Bezeichnung: „f“). Auch im ursprünglichen Magazinschrank („M“), der mit den Einlegeböden aus Buchenholz

⁹⁴ Nach Grzywacz (2006: 32) ist eine Erfassung saurer Gase zwischen 1 und 45 ppm möglich.

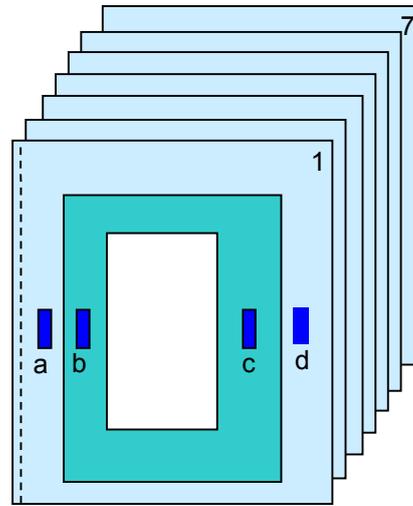
⁹⁵ Für alle Tests wurden auf Untersatzkartons montierte Zeichnungen Schinkels aus derselben Mappe verwendet, sodass mit der gleichen Materialzusammensetzung, Objekt- und Lagerungsgeschichte und damit einem ähnlichen Emissionspotential zu rechnen ist.

⁹⁶ Bezug: Neschen, Art. Filmoplast P 90, Art. Nr. 25454

und den in Zeichnungsmappen eingelegeten Objekten ausgestattet war, wurden AD-Strips ausgelegt („Mf“).



Abb. 86: Versuchsaufbau: Positionierung der AD-Strips in den Umschlägen.



- Umschlag aus Folie/Karton oder aus Karton (1–7)
- Historischer Untersatzkarton
- Auf Untersatzkarton montiertes Objekt
- AD Strips (a–d)
- ⋮ Geschlossene Seite

Um die unterschiedlichen Verfärbungsgrade der Indikatoren objektiv beurteilen zu können, wurden diese digital bei gleichen Bedingungen fotografiert und in CIE $L^*a^*b^*$ -Werte umgewandelt. Die Umwandlung wurde mit dem Bildbearbeitungsprogramm GIMP (Gnu Image Manipulation Program), nicht mit einem Photospektrometer durchgeführt, weshalb sind die Ergebnisse nur als Näherungswerte zu begreifen sind. Die Standardabweichungen betragen zwischen 5% und 8% (im Durchschnitt: 6,7%), in den Diagrammen ist eine Standardabweichung von 8% angegeben. Bei drei abweichenden Messungen lag die Standardabweichung zwischen 11 und 16%, was vermutlich auf eine Messungenauigkeit zurückzuführen ist.

Das CIE $L^*a^*b^*$ System wurde von der Commission Internationale de L'Eclairage (CIE) vorgeschlagen. Zur Definition einer Farbe im Farbraum dienen dabei die drei Koordinaten L^* , a^* und b^* (Namer und Heller 1997: 273), wobei

- die a^* -Achse den rot-grün Verlauf beschreibt.
- die b^* -Achse den blau-gelb Verlauf beschreibt.
- die L^* -Achse den weiß-schwarz Verlauf, also die Helligkeit, bzw. Dunkelheit eines Farbtons beschreibt (Abb. 87).

Die Farbigkeit jedes fotografierten Streifens wurde dreimal erfasst und der Mittelwert ermittelt. Die Abtastgröße der hierfür eingesetzten Pipettenfunktion betrug 5 x 5 Pixel. Der Grad der Farbveränderung der jeweiligen Indikatoren wurde durch ihren Farbabstand zur Referenz anhand folgender Formel [3] berechnet:

$$\Delta E_{Ref.} = \sqrt{(L_{Ref.}^* - L_P^*)^2 + (a_{Ref.}^* - a_P^*)^2 + (b_{Ref.}^* - b_P^*)^2} \quad [3]$$

ΔE : Farbabstand zur Referenz

Ref.: Referenz

P.: Probe

L*: Hell-Dunkel-Achse. L = 0 entspricht schwarz; L = 100 entspricht weiß

a*: Rot-Grün Achse, grün = negativer Wert; rot = positiver Wert

b*: Blau-Gelb Achse, blau = negativer Wert; gelb = positiver Wert

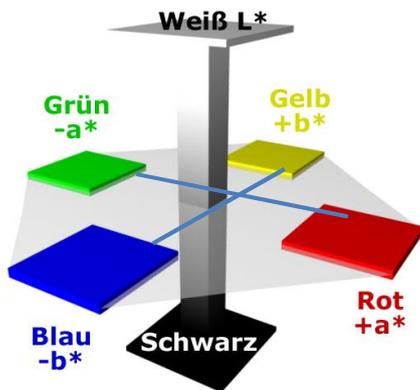


Abb. 87: Prinzip der Farbmessung nach dem CIE- L*a*b* Messsystem⁹⁷

Die Streifen wurden sofort nach Entnahme aus den Umschlägen innerhalb von 30 Minuten fotografisch dokumentiert. Ein schnelles Arbeiten war hierbei notwendig, da sich die Indikatoren bei längerer Exposition an der Luft wieder rückfärben, wie ein Vorversuch zeigte (Abb. 88). Aus diesem Grund wurden die AD-Strips jeweils in der zu vergleichenden Zusammenstellung gruppenweise fotografiert, um selbst bei einer gewissen Rückfärbung ihre direkte Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

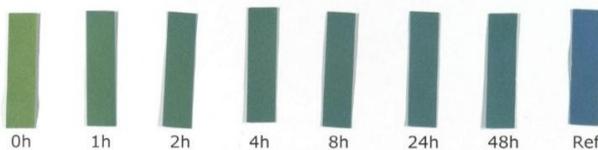
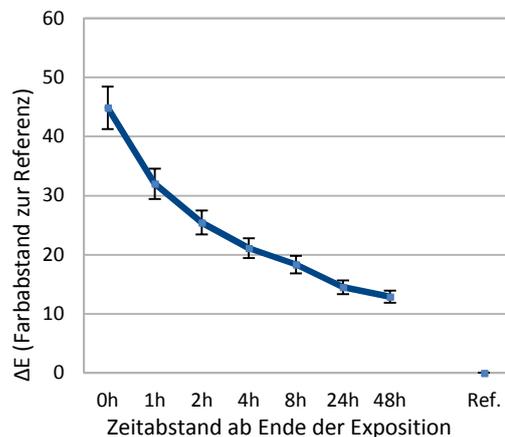


Abb. 88: Rückfärbung der AD-Strips an der Luft im Anschluss an eine Exposition bei hoher Essigsäurekonzentration (ca. 5000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) im Magazinschrank. (Standardabweichung 8%)



⁹⁷ Quelle: <http://www.cielab.de/>

Ergebnisse und Interpretation

Die im bisherigen, noch mit Buchenholzbrettern, Objekten und den historischen Zeichnungsmappen ausgestatteten Lagerungsschrank der Sammlung Schinkel ausgelegten AD-Strips („Mf“) zeigen starke Farbveränderungen, was eine hohe Konzentration gasförmiger Säuren nachweist. Dieses Ergebnis stimmt mit den Ergebnissen der Untersuchungen der Immissionssituation im Schrank überein, bei denen die Konzentration flüchtiger Essigsäure und vermutlich auch flüchtiger Ameisensäure bei gleicher Schrankausstattung deutlich erhöht war. Eine wesentlich geringere Farbveränderung trat bei allen AD-Strips ein, die zusammen mit den originalen Zeichnungen im Planschrank aus pulverbeschichtetem Metall gelagert („P“) waren, unabhängig davon, ob sie innerhalb der verschiedenen Stapel positioniert waren („PK“), („PF“), („PO“) oder frei im Planschrank außerhalb der Stapel lagen („Pf“) lagen. Dies bestätigt, dass die Hauptemissionsquelle für die sauren flüchtigen Verbindungen nicht die Objekte, sondern die Holzwerkstoffe im Schrank sind. Selbst wenn die Objekte saure VOCs emittieren und sich diese innerhalb der Umschläge anreichern, wird ihre Konzentration in den Umschlägen –unabhängig vom gewählten Umschlagmaterial – nach Entfernung der Regalböden weit unter den bisherigen Konzentrationen liegen. Die im Planschrank in den drei verschiedenen Stapeln („PK“, „PF“, „PO“) positionierten AD-Strips zeigen allerdings im Vergleich zu den außerhalb der Stapel im Planschrank ausgelegten Indikatoren („Pf“) eine stärkere Farbveränderung (Abb. 89). Dies bestätigt auch, dass die Objekte selbst saure flüchtige Verbindungen freisetzen, die sich innerhalb der Umschläge bzw. innerhalb des Objektstapels akkumulieren und vermutlich für den festgestellten, beschleunigten Abbau der im Kern und den unteren Lagen des Stapels künstlich gealterten Papiere (s.o.) verantwortlich waren.

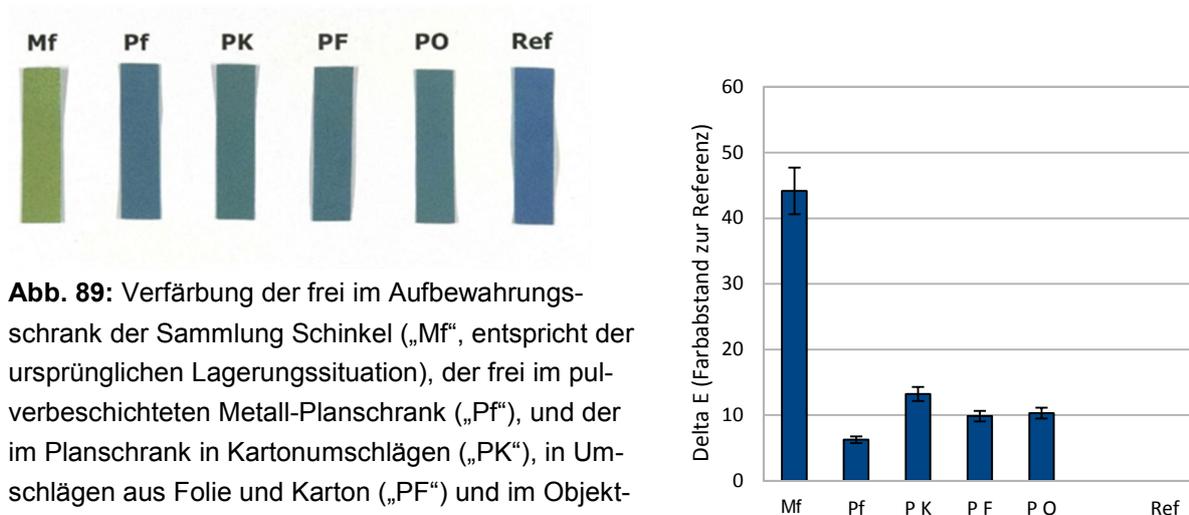


Abb. 89: Verfärbung der frei im Aufbewahrungsschrank der Sammlung Schinkel („Mf“, entspricht der ursprünglichen Lagerungssituation), der frei im pulverbeschichteten Metall-Planschrank („Pf“), und der im Planschrank in Kartonumschlägen („PK“), in Umschlägen aus Folie und Karton („PF“) und im Objektstapel ohne Umschläge („PO“) exponierten AD-Strips (Standardabweichung 8%) im Vergleich zur Referenz ($\Delta E = 0$).

Die Gegenüberstellung von in gleicher Position befindlichen AD-Strips in unterschiedlicher Stapellage (Abb. 90) verdeutlicht, dass bei gestapelter Lagerung von Papieren mit eigenem Emissionspotential mit einer Anreicherung saurer VOCs zu rechnen ist, wobei die Position im Stapel Einfluss auf das Ausmaß dieser Anreicherung (und damit auf das Alterungsverhalten der inliegenden Papiere) hat: die in der gleichen Position (hier dargestellt: Position a) liegenden Indikatoren zeigten im Stapelkern oder Stapelboden eine stärkere Farbveränderung als in den oberen Lagen (Abb. 90), was mit den künstlichen Alterungsversuchen im Stapel (s.o.) übereinstimmt.

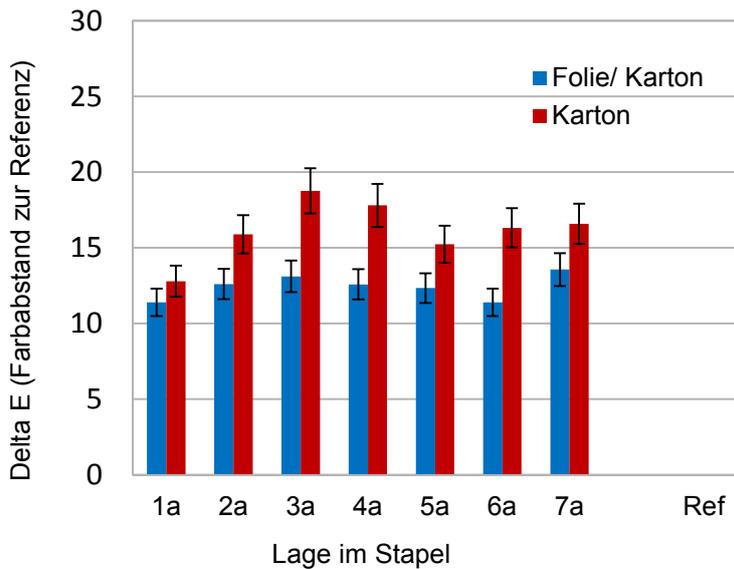


Abb. 90: Farbveränderung ($\Delta E = y$ -Achse) der AD-Strips bei Exposition in Umschlägen aus Karton bzw. aus Folie und Karton im Vergleich zur Referenz ($\Delta E = 0$), Einfluss ihrer Lage im Stapel; 1: oberster Umschlag; 7: unterster Umschlag, gemessen in Position a (geschlossene Kante des Umschlags) (Standardabweichung 8%).

In Abb. 91 sind die Ergebnisse von vier, innerhalb eines Umschlags positionierten AD-Strips (a–d) gegenübergestellt. In der Knickfalte, d.h. auf der geschlossenen Seite des Umschlags (Positionen a und b) zeigten die AD-Strips die stärkste Farbveränderung, d.h. die höchste Konzentration saurer flüchtiger Verbindungen. Je näher die AD-Strips am offenen Rand des Umschlags lagen (Positionen c und d), desto weniger hatte sich ihre Farbe verändert. Dabei schneiden die Umschläge aus einer Kombination aus Folie und Karton bezüglich der Anreicherung saurer VOCs in allen Lagen und Positionen nicht schlechter ab als die Umschläge aus Karton allein.

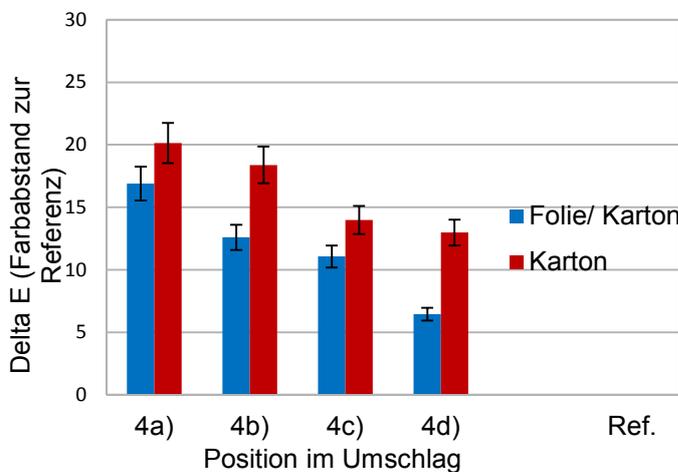


Abb. 91: Farbveränderung ($\Delta E = y$ -Achse) der AD-Strips in Umschlägen aus Karton bzw. aus Folie und Karton im Vergleich zur Referenz ($\Delta E = 0$), Einfluss der Lage innerhalb eines Umschlags. a: Position im Falz; d: Position an der offenen Seite des Umschlags, untersucht an einem Probenstanz in der Mitte des Stapels Lage 4, Standardabweichung 8%).

Die Ergebnisse geben zusammen mit den Ergebnissen der künstlichen Alterungsversuche (s.o.) einen deutlichen Hinweis darauf, dass der Luftaustausch bei einer gestapelten, und damit komprimierten Lagerung nur in den obersten und am geringsten beschwerten Stapellagen durch die Permeabilität des Umschlagmaterials mitbeeinflusst wird. Im Stapelkern bzw. in den weiter unten liegenden Lagen findet der Luftwechsel hauptsächlich in horizontaler Richtung durch die offenen Seiten der Umschläge statt. Dies führte in den Test dazu, dass die Unterschiede der Farbveränderung der in gleicher Position liegenden AD-Strips in unterschiedlicher Stapelhöhe geringer waren als innerhalb eines einzigen Umschlags in unterschiedlichem Abstand von dessen offenen Seiten. Dieses Ergebnis bestätigt auch Untersuchungen von Michalski (1994), nach denen der Luftwechsel zwischen zwei, durch ein Barrierematerial voneinander getrennten Lufträumen vornehmlich durch Öffnungen im Barrierematerial, und

nur bei sehr durchlässigen Materialien auch durch die Permeation durch das Material hindurch bestimmt wird (vgl. Kap.7.2).

Die Ergebnisse der Tests mit AD-Strips stimmen weitgehend mit denen der künstlichen Alterungsversuche überein, was zeigt, dass die Anwendung der Farbindikatoren zum Vergleich unterschiedlicher Lufträume bezüglich der Konzentration saurer flüchtiger Verbindungen für eine erste Beurteilung, beispielsweise zur vergleichenden Einschätzung unterschiedlicher Verpackungsoptionen, durchaus sinnvoll ist. AD-Strips bieten damit eine alternative, einfache und kostengünstige Testmethode in Fällen, in denen kein analytisches Instrumentarium bzw. Mittel für aufwändigere Untersuchungen zur Verfügung stehen.

7 Maßnahmen: Senkung der VOC-Konzentration

Die beschriebenen Untersuchungen mündeten in die Entwicklung eines Lagerungs- und Hüllsystems für die Sammlung Schinkel am Kupferstichkabinett, das die Konzentration der identifizierten und als papierschädigend eingestuften VOCs in der Objektumgebung dauerhaft zu senken vermochte. Dabei dienen die Untersuchungsergebnisse als Basis zur Umsetzung der vier, von Tétreault (2003: 35–63) Strategien vorgeschlagenen Strategien, durch die – in kombinierter Anwendung – das VOC-Aufkommen in musealen Räumen auf lange Sicht hin gesenkt und kontrolliert werden kann:

- Die Vermeidung von Materialien mit hohem Emissionspotential bzw. deren Austausch gegen emissionsfreie oder -arme Materialien.
- Die Erhöhung der Luftwechselrate (AER = air exchange rate).
- Das Blockieren von VOCs durch das Einbringen von Barrierematerialien.
- Das Ausschleusen von VOCs durch den Einsatz von Filtern und Sorbentien.

7.1 Vermeidung bzw. Austausch der Emissionsquellen

Die Vermeidung von Materialien mit hohem Emissionspotential bzw. der Austausch von Emissionsquellen gegen emissionsarme Materialien ist die wirksamste und nachhaltigste Maßnahme zur Reduzierung des VOC-Aufkommens, und sollte Priorität vor allen anderen Maßnahmen haben. In der Sammlung Schinkel haben sich nahezu alle Materialien, die zur Möblierung und Aufbewahrung verwendet wurden, als mehr oder minder starke Emissionsquellen für organische Säuren und Aldehyde erwiesen, wobei Hauptemissionsquellen die Einlegeböden und die Schrankaußenwände sind, jedoch von den historischen Hüllmaterialien (Zeichnungsmappen und Untersatzkartons) das größte Schädigungspotential gegenüber Papier ausgeht.

Einlegeböden

Die Einlegeböden wurden entfernt und gegen Fachböden aus pulverbeschichtetem Metall ausgetauscht. Das neue Material ist emissionsfrei, stabil, chemisch inert und korrosionsresistent. Zudem gewährleistet seine glatte Oberfläche das schonende und abriebfreie Einlegen und Ausheben der Objektkonvolute. In Kapitel 6.9 wurde gezeigt, dass durch den Austausch der Einlegeböden zumindest die Essigsäure-Konzentration im Magazinschrank erheblich gesenkt werden kann.

Schrankaußenwände

Ein weiteres Material mit relativ hohem Emissionspotential (Essigsäure und Formaldehyd) sind die Schrankaußenwände aus Melamin-beschichteten Spanplatten. Leider ist die gesamte Sammlung des Kupferstichkabinetts in entsprechenden Schränken gelagert, so dass es inkonsequent erscheint, nur die für die Schinkel-Sammlung genutzten Schränke auszutauschen. Die gesamte Magazinmöblierung zu ersetzen, sprengte jedoch den zur Verfügung stehenden zeitlichen, personellen und finanziellen Rahmen bei Weitem. Es ist aber zu vermuten, dass die aus den Spanplatten emittierten VOCs in der realen Lagerungssituation einen etwas geringeren Einfluss auf die Luftqualität innerhalb der Schränke haben, als die Ergebnisse der Oddy-Tests und der Gasraumanalyse-GC/MS vermuten lassen, da die Melaminbeschichtung als Barriere fungieren und die Abgabe von VOCs an das Schrankinnere blockieren könnte. Zudem hatten die Ergebnisse des erweiterten Strlič-Tests gezeigt, dass das von den Schrankaußenwänden auf Papier ausgehende Risiko verhältnismäßig gering ist. Am kritischsten ist die Schrankrückwand aus Sperrholz, die keinerlei Beschichtung aufweist.

Hüllmaterialien

Nach den Ergebnissen des erweiterten Strliĉ-Tests geht besonders von den aus den historischen Lagerungsmaterialien wie auch aus dem Leder der Mappen aus den 1970er Jahren emittierten VOCs ein vergleichsweise hohes Schädigungspotential auf papierbasierte Materialien aus, was weniger auf die Emission von Essigsäure, sondern vielmehr auf ihre hohe Ameisensäureemission zurückzuführen ist (Kap. 6.10). Da die bisherigen Zeichnungsmappen den Werken Schinkels auch keinen ausreichenden Schutz gegenüber mechanischen Schäden bieten, wurden sie gegen geeignetere Hüllmaterialien ersetzt (zur Entwicklung des Hüllsystems siehe Kap. 8). Allerdings wird auch zur Verarbeitung der neuen Behältnisse wie auch des für die Umschläge eingesetzten Archivkarton vinylacetatbasierter Klebstoff eingesetzt, sodass eine Emission von Essigsäure wahrscheinlich ist und durch die Gasraumanalyse-GC/MS Untersuchungen an einem ausgewählten Produkt nachgewiesen werden konnte. Da die emittierten Mengen jedoch im Vergleich zu den historischen Lagerungsmaterialien sehr gering sind und zudem nachgewiesen wurde, dass von flüchtiger Essigsäure geringes Schadensrisiko auf Papier ausgeht, wurde es in Ermangelung eines alternativen, mit einem anderen Klebstoff verarbeiteten Materials dennoch eingesetzt. Seit Kurzem bietet die betreffende Firma einige Produkte an, die mit einem Kleister aus enzymatisch abgebauter, kaltwasserlöslicher, pflanzlicher Stärke verarbeitet und nach den Angaben des Herstellers frei von schädlichen Emissionen sind (Wegele 2012, Broschüre über <http://www.klug-conservation.de/Aktuell/2013/Erfolgreiche-Messe-EXPONATEC-2013>).

Da die historischen Zeichnungsmappen aus der Gründungsphase des Schinkel-Museums, des zweitältesten Museums Deutschlands stammen, und somit die frühe Nutzung graphischer Sammlungen dokumentieren, wurden sie erhalten und werden künftig getrennt von den Werken Schinkels am Kupferstichkabinett aufbewahrt. Einige Exemplare der in den 60/70er Jahren nachgefertigten Mappen werden ebenfalls zu Dokumentationszwecken erhalten.

Untersatzkartons

Nicht möglich, beziehungsweise aus konservatorischer Sicht nicht vertretbar war die Abnahme der originalen Papiere von den Untersatzkartons, obwohl sich diese als nur bedingt zur Lagerung papierbasierter Materialien geeignet herausgestellt hatten (Kap. 6.1 und Kap. 6.10). Die über 5000, zu einem großen Teil ganzflächig kaschierten, teils extrem dünnen und zudem häufig mit Eisengallustinte bezeichneten Papiere Schinkels könnten nur unter Einsatz von Feuchtigkeit abgelöst werden, was – neben dem immensen Aufwand – mit einer weiteren, nicht zu verantwortenden Gefährdung der Objekte gegenüber weiteren chemischen und mechanischen Schäden verbunden gewesen wäre. Zudem dokumentiert die Montierung der Schinkel-Blätter auf den Untersatzkartons die Geschichte und eine frühe Methode der Sicherung von Kunstwerken auf Papier vor Nutzungsschäden und ist damit erhaltenswert.

7.2 Erhöhung der Luftaustauschrate

In den meisten Lagerungssituationen, so auch in der Sammlung Schinkel, ist es nicht möglich, alle Emissionsquellen vollständig zu entfernen, sei es, weil die Objekte selbst VOCs emittieren, weil die Emissionsquellen von historischer oder kultureller Bedeutung sind, oder weil ihr Austausch zu aufwändig oder zu kostspielig wäre. In solchen Fällen kann alternativ die Erhöhung der Luftwechselrate, das heißt, die Durchmischung eines Luftraums mit hohem VOC-Aufkommen mit weniger belasteter Luft zur Senkung der VOC-Konzentration in der Objektumgebung beitragen (Tétreault 2003: 35).

Der Luftwechsel und damit der Transport von Luftinhaltsstoffen zwischen zwei, durch ein Barrierematerial voneinander getrennten Lufträumen wird nach Michalski (1994) durch drei parallel ablaufende Transportmechanismen beeinflusst, nämlich die Diffusion, die Infiltration und die Permeation. *Diffusion* bezeichnet die zufällige, ungerichtete, durch Öffnungen stattfindende Ausbreitung von Teilchen in stehender Luft infolge ihrer thermischen Eigenbewegung (Brownsche Molekularbewegung). Unter *Infiltration* versteht man den durch Druckunterschiede verursachten und durch Öffnungen stattfindenden Luftaustausch, wobei die Luft mit dem höheren (Dampf)druck in Richtung der Luft mit dem niedrigeren (Dampf)druck strömt. Ursachen für solche Druckunterschiede können Unterschiede der relativen Feuchte, der Temperatur, barometrische Schwankungen, ein Luftzug, aber auch Unterschiede in der VOC-Konzentration sein. Die *Permeation* ist die Wanderung von Stoffen durch einen Festkörper hindurch. Sie verläuft in drei Schritten: der Adsorption an der Oberfläche des Grenzflächenmaterials, der Diffusion durch den Festkörper hindurch und der Desorption, bei der das Adsorbat auf der anderen Seite des Materials wieder an die Luft abgegeben wird. In stehender Luft beeinflusst die Permeation die AER nur bei sehr durchlässigen Festkörpern, in den meisten Fällen wird der Luftaustausch durch die Infiltration und Diffusion, das heißt durch Luftbewegungen durch Öffnungen und Fugen bestimmt.

Die Infiltration und Diffusion, d.h. der Luftaustausch, der durch Löcher und Fugen stattfindet, und damit auch der Transport luftgetragener VOCs, wird nach Michalski (1994) beeinflusst durch:

- Die Größe der Öffnungen, bezogen auf deren Durchmesser, bzw. die Breite von Fugen. Dabei nimmt (bei dünnen Grenzflächenmaterialien) die Diffusionsrate proportional zum Durchmesser der Öffnung („hole width“) bzw. zur Fugenbreite („crack width“) zu (Michalski 1994: 172, siehe Abb. 92). Ein großes, rundes Loch bewirkt also eine wesentlich höhere Luftwechselrate als mehrere kleine Löcher mit gleicher Gesamtfläche oder ein länglicher Spalt.
- Die Dicke des Grenzflächenmaterials bzw. die Fugentiefe („crack depth“). Auf ihrem Weg durch eine Öffnung streicht die Luft an deren Wänden entlang, wird dabei verwirbelt („Laminarströmungen“) und gebremst. Die Diffusion von Luft durch eine Öffnung nimmt proportional entgegengesetzt zur Dicke des Barrierematerials/ der Fugentiefe ab. Sie wird zusätzlich beeinflusst durch den Lochdurchmesser: je schmaler eine Öffnung, desto größer ist der Einfluss der laminaren Strömungen (Michalski 1994: 174).
- Die Lage der Öffnungen: Befinden sich mehrere Öffnungen oder Fugen auf unterschiedlicher Höhe, erzeugen sie bereits bei geringen Druckunterschieden (Temperaturunterschiede, Unterschiede in der VOC-Konzentration etc.) eine Art Kamineffekt⁹⁸, der den Austausch zwischen

⁹⁸ Der Kamineffekt beschreibt in der Regel vertikal gerichtete Luftströmungen. In der Thermodynamik beruht der Kamineffekt auf den Prinzipien der Aerostatik. Warme Luft hat eine geringere Dichte als kalte Luft, hierdurch entsteht ein Auftrieb. Durch den resultierenden Unterdruck wird neue Luft angezogen, was den Verursacher dieses Effekts begünstigt und zu einer Selbsterhaltung des Effekts führt (<http://de.wikipedia.org/wiki/Kamineffekt>).

Innen- und Außenluft vervielfacht. Fugen mit einer Spaltbreite von 1 mm bewirken eine um das 10-fache höhere Luftwechselrate, wenn sie sich auf unterschiedlichen Höhen befinden, als wenn sie auf einer Ebene liegen. Mit zunehmender Spaltbreite nimmt die Luftaustauschrate sogar um die dritte Potenz der Spaltbreite zu⁹⁹ (Michalski 1994: 179).

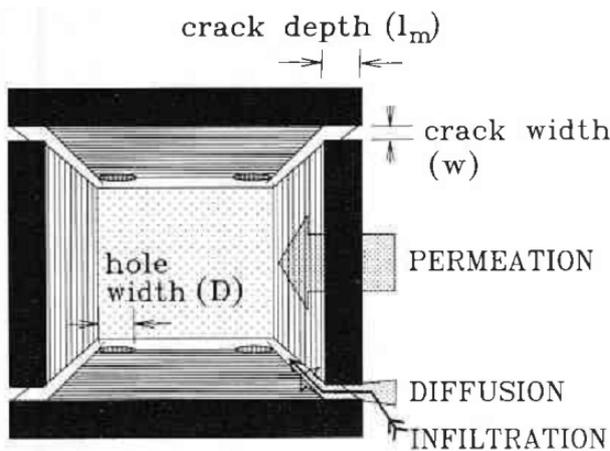


Abb. 92: Der Luftaustausch zwischen zwei Lufträumen wird durch die Diffusion und Infiltration durch Fugen und Löcher der Außenwand sowie durch Permeation durch das Grenzflächenmaterial bestimmt. Dabei beeinflussen die Breite der Fugen und Löcher, deren Tiefe und die Permeabilität des Grenzflächenmaterials die Luftwechselrate. Quelle: Michalski (1994).

Luftwechselrate: Schrank der Sammlung Schinkel

Obleich durch den Austausch der Einlegeböden und der Zeichnungsmappen das VOC-Aufkommen in den Magazinschränken signifikant gesenkt werden konnte, blieben mit den Schrankaußenwänden und den auf Untersatzkartons kaschierten Objekten weiterhin Emissionsquellen bestehen, die auch in Zukunft VOCs freisetzen werden. Durch den geringen Luftaustausch zwischen Magazinluft und Aufbewahrungsschrank, der hauptsächlich an der Schrankvorderseite durch die schmalen Fugen entlang der Türen stattfinden konnte, kam es zur Akkumulation der emittierten Stoffe im Schrank. Das Magazin hingegen ist mit einer AER von 3 ac/h (Jürgens 2010) sehr gut belüftet. Zur Erhöhung des Luftaustauschs zwischen Magazin und Schrankinneren wurden in jeden Schrank jeweils vier, 12 x 42 cm große Öffnungen integriert (Abb. 93). Sie wurden diagonal versetzt, zwei im unteren Bereich der Schranktüren und zwei im hinteren Bereich der Schrankdecke, positioniert, sodass ein Kamineffekt erzeugt wird, der Luft mit geringerem Dampfdruck, d.h. mit geringerer VOC-Konzentration durch Infiltration in die unteren Schlitze in den Schrank hineinströmen lässt und Luft mit höherem Dampfdruck, d.h. höherer VOC-Konzentration oben aus dem Schrank leitet. Die neuen Öffnungen wurden mit Filtern versehen, um den Eintrag von Staub zu verhindern, wenngleich dies die AER herabsetzt. Um auch innerhalb des Schranks eine ungehinderte Luftzirkulation zu ermöglichen, wurden die neuen Einlegeböden jeweils 2cm von der Schrankrückwand wie auch von den Schranktüren abgerückt. Darüber hinaus wurde in Erwägung gezogen, die Einlegeböden selbst aus Lochblechen zu fertigen, um den Luftaustausch innerhalb des Schranks zu erhöhen. Lochbleche können aber nicht abkantet werden, sodass es notwendig gewesen wäre, die Löcher erst nach der Abkantung in die Einlegeböden zu stanzen, was einen zu hohen produktionstechnischen Aufwand bedeutet hätte. Zudem wären die neuen Behältnisse auf den Böden gelagert worden und hätten die Löcher ohnehin bedeckt. Weiterhin hätte das Risiko bestanden, dass sich die Struktur der Lochbleche in die neuen, aus Wellkarton bestehenden Behältnisse eingedrückt hätte und es zu deren schnellerem Verschleiß gekommen wäre.

⁹⁹ sofern die Dicke des Grenzflächenmaterials („crack depth“) gering ist.

Lagerungsbehältnisse

Die Zeichnungsmappen, in denen die Werke Schinkels bisher aufbewahrt wurden, stellen mit ihren Gewebe- bzw. Kartoneinschlägen im Vergleich zu Solanderboxen und Kassetten aus Wellkarton eine sehr durchlässige Aufbewahrungsform dar und ermöglichen einen weitgehend ungehinderten Luft- und damit VOC-Austausch: es ist damit zu rechnen, dass die VOC-Konzentration innerhalb der Mappen (zumindest außerhalb der Objektstapel) der Konzentration der Schrankinnenluft entspricht und bisher dementsprechend hoch war. Zugleich verhindert die hohe Luftwechselrate der Zeichnungsmappen, dass sich flüchtige Verbindungen, die durch die Objekte selbst bzw. die Untersatzkarton freigesetzt werden, innerhalb der Mappe akkumulieren.

Es ergab sich die Frage, wie sich die Überführung der Sammlung in ein dichter schließendes Hüllsystem auf die VOC-Konzentration innerhalb der neuen Behältnisse auswirken könnte. Zur Schutzwirkung mehr oder minder dichter Schutzbehältnisse gegenüber Außenluftschadstoffen wie auch gegenüber VOCs existieren mehrere Publikationen.

Ryhl-Svendsen (2010) testete die Luftwechselrate von Stülpedeckelboxen aus Wellkarton, die sich mit 10/h als relativ hoch herausstellte. Durch Passivsammler, die für 3 Wochen innerhalb und außerhalb der Boxen exponiert wurden, wies er nach, dass zumindest in der gewählten Versuchsdauer weniger als 50% der in der Umgebung anwesenden organischen Säuren in die Box dringen konnten. Umgekehrt akkumulierte sich in einer Box, in der holzschliffhaltige Zeitungspapiere aufbewahrt wurden, flüchtige, aus den Papieren emittierte Essigsäure; sie betrug das 3,4-fache der Umgebungskonzentration. Fenech et al. (2010) wie auch Hofenk de Graaf et al. (1996) zeigten, dass Lagerungsbehältnisse unabhängig von ihrer Konstruktion, Form und Befüllung einen wirksamen Schutz gegenüber anorganischen Außenluftschadstoffen darstellen. Die Schlussfolgerung, dass sie auch vor dem Eindringen von VOCs zu schützen vermögen, kann allerdings nicht gezogen werden, da die meisten anorganischen Außenluftschadstoffe wesentlich reaktiver als VOCs sind und sich an Oberflächen leichter abbauen (siehe Kap. 3.2). Fenech et al. (2010) wiesen weiterhin nach, dass sich innerhalb von Archivboxen aus Wellkarton, in denen Archivgut unterschiedlicher Zusammensetzung gelagert wurde, flüchtige Essigsäure anreicherte, während die Konzentration der Aldehyde mit der des umgebenden Raums vergleichbar war. Pedersoli et al. (2011) vermuteten, dass sich eine Diffusion von Essigsäure und Furfural durch die Gasphase nur extrem langsam vollzieht, sofern sie nicht durch eine Luftströmung beschleunigt wird, woraus sich ableiten ließe, dass der Luftaustausch zwischen dem Inneren einer Box und ihrer Umgebung so langsam verläuft, dass er nicht in dem Maß für die Durchlüftung sorgen kann, in dem sich neue, aus den Objekten emittierende VOCs anreichern. Zugleich ist davon auszugehen, dass eine Box nur kurzfristig vor dem Eindringen von VOCs aus der Umgebung schützen kann: die Diffusion und Infiltration von VOCs in das Boxeninnere wird sehr langsam ablaufen, aber erst dann zum Stillstand kommen, wenn sich ein Konzentrationsgleichgewicht zwischen der VOC-reichen Umgebung und dem Inneren der Box eingestellt hat. Zur zukünftigen Aufbewahrung der Sammlung Schinkel wurde eine Mappe mit steifen Einschlägen entwickelt (zur Entwicklung des Behältnisses siehe Kap. 8), deren Durchlässigkeit vermutlich zwischen den bisherigen Zeichnungsmappen und einer Klappkassette aus Wellkarton liegt. Es ist daher damit zu rechnen, dass es zu einer Anreicherung von VOCs in der Mappe kommen wird.

Objektstapel

Hinzu kommt, dass auch die relativ kompakte Lagerung der Werke Schinkels in Stapeln deren Durchlüftung behindert. Als Folge können flüchtige Verbindungen, die in der Umgebungsluft entstehen, nicht oder nur sehr verzögert in das Stapelinnere vordringen. Umgekehrt werden sich aber VOCs, die durch

die Papiere oder deren Untersatzkartons selbst freigesetzt werden, innerhalb des Stapels akkumulieren und einen die Papieralterung möglicherweise negativ beeinflussen (siehe Kap. 6.11). Jede Maßnahme zur Lockerung der kompakten Lagerung, wie z.B. eine Passepartourierung der Blätter wäre jedoch mit einem großen Zuwachs an Raumbedarf verbunden gewesen, der angesichts des äußerst knappen Platzes am Kupferstichkabinett nicht realisierbar war. Stattdessen wurde geplant, jedes einzelne Blatt der Sammlung Schinkel in einen eigenen (platzsparenderen) Umschlag, entweder aus Archivkarton oder aus einer Kombination von Archivkarton und Polyesterfolie einzulegen. Auch diese Maßnahme wird nach den Ergebnissen dieser Arbeit (Kap. 6.11) zu einer Anreicherung flüchtiger Verbindungen in der Objektumgebung führen, wobei es keinen Unterschied macht, ob Polyesterfolie oder Archivkarton als Umschlagmaterial verwendet wird. Die Untersuchungen zeigten aber auch, dass die VOC-Konzentration in der Objektumgebung trotz der Verwendung von Umschlägen in gestapelter Lagerung sinken wird, da sich die Hauptemissionsquellen, i.e. die Zeichnungsmappen und die hölzernen Einlegeböden, außerhalb der Umschläge befanden und im Zuge der Maßnahmen entfernt wurden.

7.3 Integration von Barrierematerialien

Magazinschrank

Das Einbringen luft- bzw. gasdichter Barrieren kann dazu dienen, den Eintrag von VOCs aus Lufträumen mit hoher VOC-Konzentration in solche mit niedrigeren Konzentrationen zu reduzieren (Tétreault 2003: 50–53, Blades et al. 2000). Zur luft- und gasdichten Versiegelung von Oberflächen wird häufig Aluminiumverbundfolie¹⁰⁰ eingesetzt, da sie sich im Vergleich zu anderen Barrierematerialien als besonders undurchlässig und damit zum Versiegeln emittierender Oberflächen geeignet erwiesen hat (Dahlin 2010: 57). Alternativ können Oberflächen mit hohem Emissionspotential auch durch den Auftrag eines Lacks, der zusätzlich mit Adsorbentien versetzt sein kann, versiegelt werden. Unabhängig von der Wahl des Abdichtungsmaterials muss darauf geachtet werden, dass mit diesem nicht auch eine neue Emissionsquelle eingetragen wird.

Umsetzung

Die Melaminbeschichtung der Seitenwände und Türen der Magazinschränke stellt in der vorliegenden Lagerungssituation eine bereits gegebene Barriere dar, die den Eintrag der aus den Spanplatten emittierenden VOCs in das Schrankinnere herabsetzt. Die einzigen offenen Holzoberflächen waren nach Austausch der Einlegeböden die Schrankrückwände. Sie wurden versiegelt, indem eine Aluminiumverbundfolie¹⁰¹ flächig aufgebügelt wurde (Abb. 94). Dabei wurden auch die Übergänge zu den Melaminbeschichteten Seitenwänden des Schranks vollständig abgedichtet, da damit zu rechnen ist, dass sich hinter dem Barrierematerial VOCs akkumulieren, die durch Öffnungen und Schlitzlöcher in konzentrierter Form an das Schrankinnere abgegeben werden, und es zu einem erheblichen, lokal begrenzten Konzentrationsanstieg im Schrankinnenraum kommen kann (Volland 2011). Die verwendete Aluminiumverbundfolie ist laut Oddy-Test¹⁰² zur langfristigen Lagerung musealer Objekte geeignet.



Abb. 93: In die Schranktür integrierte Öffnungen (Pfeile) zur Erhöhung der Luftwechselrate



Abb. 94: Mit Aluminiumverbundfolie versiegelte Schrankrückwand

¹⁰⁰ Aluminium-beschichtete PET(Polyethylenterephthalat)-Folie

¹⁰¹ Bezug 2010: Paul Hildebrandt, Henstedt-Ulzburg, Art. Nr. 212

¹⁰² Durchführung der Analytik: Sabine Schwerdtfeger, Stefan Simon, Rathgen-Forschungslabor, Staatliche Museen zu Berlin

7.4 Einsatz von Sorbentien

Durch den Einsatz von Sorbentien können nach Tétréault (2003) Luftinhaltsstoffe gebunden und aus einem Luftraum ausgeschleust werden. Man unterscheidet zwischen *Adsorbentien* bzw. *Physisorbentien* und *Absorbentien* bzw. *Chemisorbentien*. *Adsorbentien/ Physisorbentien* sind poröse Materialien, die aufgrund ihrer großen inneren Oberfläche gasförmige oder flüssige Stoffe durch physikalische Wechselwirkungen an sich binden. Zu dieser Gruppe gehören beispielsweise Aktivkohle oder Molekularsiebe. Bei *Chemisorbentien* oder *Absorbentien* werden die aufgenommenen Stoffe chemisch an die Oberfläche des Feststoffes gebunden (Thickett und Short-Traxler 2010). Dies ist beispielsweise bei alkalisch imprägnierten Materialien und bei Sorbentien, die mit reaktionsfreudigen metallischen Verbindungen (Zink-, Aluminiumoxide oder Kupferpartikel) ausgestattet sind, der Fall. Die Chemisorption verursacht – anders als die Physisorption – die Entstehung neuer Reaktionsprodukte. Sie ist oft keine Gleichgewichtsreaktion und daher irreversibel.

Der Einsatz von Sorbentien kann in aktiver und passiver Anwendung erfolgen. Unter *aktiver Anwendung* versteht man den Einsatz eines Luftstroms, der die mit Gasen/ flüchtigen Verbindungen angereicherte Luft durch den Adsorbent leitet. Dieser wirkt wie ein Filter, der die Stoffe aus der Luft entnimmt und diese somit reinigt. Thickett und Traxler (2010) raten von einer aktiven Anwendung ab, da die Gefahr einer Desorption zuvor aufgenommener Stoffe aus dem Sorbens besteht. In der *passiven Anwendung* wird ein Sorbens in einen mehr oder weniger abgeschlossenen Luftraum mit geringer Luftaustauschrate eingelegt. Nur die flüchtigen Verbindungen, die infolge der Brownschen Molekularbewegung in Nähe der Sorbentien gelangen, werden „abgefangen“, weshalb die Positionierung der Sorbentien, möglichst als Abdeckung der emittierenden Materialien, ihre Wirksamkeit erheblich beeinflusst (Thickett und Traxler 2010).

Schieweck (2012) testete eine Reihe unterschiedlicher Sorbentien in passiver wie in aktiver Anwendung bezüglich ihres Aufnahmevermögens gegenüber VOCs. Untersucht wurden Aktivkohle, alkalisch imprägnierte Aktivkohle, Aktivkohlegewebe, natürliche und synthetische Molekularsiebe, archivbeständiger Karton, kupferbeschichtete Schäume sowie Silika Gel. Als zu sorbierende Testsubstanzen wurden Formaldehyd, Ameisensäure, Essigsäure, Toluol, und Alpha-Pinen ausgewählt. Die Versuche zeigten, dass Aktivkohle in aktiver wie auch in passiver Anwendung mit Abstand am effektivsten VOCs aus einem Luftraum entfernt, wobei reine Aktivkohle und alkalisch imprägnierte Aktivkohle sich als wirksamer erwiesen als Aktivkohlegewebe. Von den Molekularsieben zeigte nur ein Typ synthetischer Zeolithe (ZMS – zeolite socony mobile) eine gute Wirksamkeit zur Aufnahme von Ameisensäure, Essigsäure und Toluol. Materialien, die eigens zur Sorption spezifischer Substanzen oder zum Einsatz in Archivbehältnissen hergestellt werden, zeigten keine besseren Ergebnisse als unspezifisch anwendbare Sorbentien. Silikagel konnte die Konzentration von Ameisensäure mindern, zeigte jedoch einen nur geringen, wenn auch messbaren Effekt gegenüber den anderen VOCs. Auch der zur Aufbewahrung musealer Objekte empfohlene Karton erwies sich als effektiv gegenüber Ameisensäure, gegenüber allen anderen Testsubstanzen war er jedoch unwirksam. Dem gegenüber stehen die Untersuchungsergebnisse dieser Arbeit, nach denen der getestete Archivkarton im Vergleich zu anderen, alkalisch ausgestatteten Papieren verhältnismäßig wenig Ameisensäure aufnahm.

In der Studie wurde auch das Emissionsverhalten der Sorbentien vor und nach Exposition in den jeweiligen VOCs untersucht. Dabei zeigte sich, dass die meisten der getesteten Adsorbent selbst keine VOCs emittierten. Ausnahme waren natürliche Zeolithe, ein weiteres Molekularsieb, Silika Gel, der Karton und ein mit Kupferpartikeln versehener Schaum. Nach Exposition in den unterschiedlichen

Testsubstanzen konnte die Emission, hauptsächlich von Toluol und Alpha-Pinen nachgewiesen werden, was darauf hindeutet, dass zumindest ein Teil der adsorbierten VOCs bei Änderung der Umgebungsbedingungen wieder desorbiert wird. Darüber hinaus wurde die Freisetzung weiterer, neuer Verbindungen festgestellt, die sich als Sekundäremissionen innerhalb der Adsorber gebildet haben müssen. Die dabei ablaufenden Reaktionsprozesse sind nicht geklärt. Auch Thickett und Short-Traxler (2010) stellten fest, dass durch Aktivkohlegewebe aufgenommene VOCs wieder emittiert werden können, allerdings in solch geringen Mengen, dass sie selbst in Verbindung mit (gegenüber der spezifischen Verbindung) empfindlichen Objekten zu vernachlässigen sind. Sie stellten ferner fest, dass Aktivkohlegewebe nach 6 Jahren Exposition in hoher Essigsäurekonzentration ($5000 \mu\text{g}/\text{m}^3$) noch eine Aufnahmekapazität von 85–89% aufweist. Dementsprechend wird empfohlen, die Adsorber in einem 10jährigen Turnus auszutauschen, wobei nach sechs, acht und zehn Jahren die verbleibende Aufnahmekapazität getestet werden sollte. Im Fall der Sammlung Schinkel wurde von einem Einsatz von Physisorbentien Abstand genommen, da die turnusmäßige Überprüfung ihrer Aufnahmekapazität und ihr Auswechseln nicht dauerhaft gewährleistet gewesen wären.

Die Wirksamkeit alkalisch angereicherter Papiere als Chemisorbentien wurde in dieser Arbeit in mehreren Untersuchungen evaluiert. Zwar wurde nachgewiesen (Kap. 6.8), dass Papiere, die mit einer alkalischen Reserve ausgestattet sind, im Vergleich zu sauren oder neutralen Papieren vermehrt flüchtige organische Säuren einlagern. Zugleich konnte aber auch gezeigt werden (Kap. 6.10, 6.11), dass die Verwendung alkalisch angereicherter Papiere als Umschlagmaterial wie auch als Material zum Auskleiden der Holzwerkstoffe innerhalb der Aufbewahrungsschränke die Konzentration saurer VOCs in der Objektumgebung nicht vermindern konnten. Aus diesen Gründen wurde auch auf den Einsatz alkalischer Materialien zur Senkung der VOC-Konzentration innerhalb des Schrankes verzichtet. Als Hüllmaterial für die Werke Schinkels kam dennoch ein mit alkalischer Reserve ausgestatteter Karton zum Einsatz (siehe Kap. 8), jedoch eher aufgrund seiner mechanischen Eigenschaften und seiner eigenen Alterungsbeständigkeit nach DIN ISO 16245, die unter anderem auf seine alkalische Reserve zurückzuführen ist.

8 Maßnahmen: Mechanischer Schutz der Werke

Die mechanischen Schäden an den Werken Schinkels, die auf ihre bisherige Aufbewahrung in Zeichnungsmappen zurückzuführen sind, scheinen im Vergleich zur chemischen Schädigung wesentlich gravierender zu sein. Allerdings manifestiert sich der chemische Abbau von Papier, der sich in einer Spaltung der Cellulosepolymere erst im weit fortgeschrittenen Stadium anhand einer Zunahme der Papierbrüchigkeit oder Papierverbräunung. Im Nachhinein ist dann oft schwer zu konstruieren, welcher Einfluss die Schädigung eigentlich hervorgerufen hat. Mechanische Schäden hingegen werden nicht durch die langfristige Einwirkung negativer Einflüsse verursacht, sondern treten mit sofortiger Wirkung während der Handhabung, des Transports und der Nutzung von Objekten ein und werden oft gleich nach Eintritt des Schadens bemerkt, sodass Schadensursache und -wirkung in einen direkten Zusammenhang gebracht werden können.

Die gestapelte Lagerung der Werke ohne Zwischenlagematerial hatte bewirkt, dass die einzelnen Blätter bei jeder Konsultation übereinander verschoben wurden, was einen erheblichen Oberflächenabrieb, sowohl der Papiere als auch der Zeichen- und Malmaterialien verursacht hatte (Abb. 95). Die in einer Zeichnungsmappe aufbewahrten Blätter besitzen oft unterschiedliche Formate (Abb. 31), was den Nutzer bisher dazu verleitet hatte, einzelne, hervorstehende Blätter „auf Stoß“ schieben zu wollen. Dies ist ebenfalls mit einer mechanischen Beanspruchung der Objektflächen wie auch mit einer Stauchung der Randbereiche verbunden. Aufgrund ihrer Kaschierung auf Untersatzkartons wölbten sich die meisten Arbeiten Schinkels leicht nach oben (Abb. 97). Wurde der gesamte Objektstapel beim Schließen der Mappe niedergedrückt, verschoben sich die einzelnen Blätter gegeneinander, was weiteren Abrieb erzeugte.



Abb. 95: Oberflächenabrieb auf einer Gouache (weiße Bereiche), die ohne Zwischenlagematerial im Stapel aufbewahrt wurde (Königsberg, Poststraße 5. Entwurf zur Marzipanhandlung Feige und Keßler, Konditoreisaal, Inv. SM 29.21, Detail, Auflicht)

Die historischen, um 1845 gefertigten wie auch die moderneren Zeichnungsmappen aus den 70er Jahren waren mit seitlichen Einschlügen versehen. Die flexiblen, dünnen Gewebeseinschlüge der historischen Mappen boten keinen ausreichenden Schutz vor einem Verrutschen der Blätter oder vor seitlichen Stößen, die sich zwangsläufig auf die Objekte bzw. deren Untersatzkartons übertrugen. Die

etwas steiferen, aus einem mit Gewebe bezogenen Karton bestehenden Einschläge der Mappen aus den 1970er Jahren waren meist zu eng für die inliegende Stapelhöhe (Abb. 96), was zur Stauchung der Randbereiche auf den Untersatzkartons geführt hatte. Die Folge waren Risse, Knicke und Fehlstellen (Abb. 97), die sich – in Kombination mit einer unsachgemäßen Handhabung – ausgeweitet, und in manchen Fällen auch die Schädigung der originalen Papiere verursacht hatten.



Abb. 96: Detail einer Zeichnungsmappe aus den 1970er Jahren mit halb geöffnetem Einschlag (Ansicht von der Seite). Der zu eng konstruierte Einschlag führte zur Stauchung der Untersatzkartons oder der Objekte selbst.



Abb. 97: Detail derselben Zeichnungsmappe mit geöffnetem Einschlag. Durch die Stauchung der Untersatzkartons durch den engen Einschlag sind Knicke, Risse und Fehlstellen in den Randbereichen entstanden.

Ein Teil der Zeichnungen, darunter viele Architekturentwürfe und -ansichten sowie eigenständige Zeichnungen sind auf großformatigen Papieren ausgeführt. Die Maße der Zeichnungsmappen reichen bis zu einer Länge von 175 cm und einer Breite von 77 cm. Mit steigendem Objektformat erhöht sich das im Stapel auf den Objekten lastende Gewicht und damit die Gefahr eines Abriebs. Zugleich wird die Nutzung der Objekte schwieriger, und die Gefahr von Handhabungsschäden steigt.

Entsprechend der beschriebenen Schadensbilder hatte die Neulagerung der Sammlung Schinkel nicht allein den Zweck, die VOC-Konzentration in der Objektumgebung zu senken. Einen ebenso hohen Stellenwert hatte die Vorbeugung weiterer mechanischer Schäden, die durch eine Überführung der Werke in ein geeignetes, mechanisch schützendes, einfach zu handhabendes, stabiles und platzsparendes Hüllsystem realisiert werden sollte.

Aufbewahrung der Einzelblätter in Umschlägen

Jedes Objekt wurde in einen flexiblen Umschlag eingelegt. Die Umschläge können künftig übereinander verschoben und umsortiert werden, ohne dass das inliegende Objekt bewegt oder berührt werden muss. Auf diese einfache und im Vergleich zur Passepartoutierung platzsparende Weise kann einem weiteren Abrieb der Objektoberflächen vorgebeugt werden. Die Umschläge der in einem Konvolut zusammengefassten Werke besitzen ein jeweils einheitliches Außenformat, so dass trotz der unterschiedlichen Blattformate ein nach außen hin kompakter und bündig abschließender Umschlagstapel gebildet wird, was die Anpassung des äußeren Behältnisses (siehe Kap. 8) vereinfacht. Die Umschläge überragen die inliegenden Objekte an jedem Rand um mindestens zwei Zentimeter, so dass letztere selbst bei leichtem Verrutschen vor zukünftigen, seitlichen Stauchungen geschützt sind. Jeder Umschlag wurde in der rechten unteren Ecke mit Bleistift mit der Inventarnummer des jeweiligen Werks beschriftet. Die nummerierten Umschläge wurden innerhalb der Konvolute der Reihenfolge

nach sortiert, um ein möglichst einfaches und schonendes Auffinden der einzelnen Arbeiten zu ermöglichen.

Als Umschläge wurden die beiden Varianten (siehe Kap. 6.11) aus einem mittig gerillten und gefalzten Archivkarton, hellgrau, 240 g/m², bzw. 530 g/m² (Abb. 98) und aus mit einer Vorderseite aus transparenter Polyesterfolie (Melinex OD) und einer Rückseite aus Archivkarton (Abb. 99) eingesetzt. Bei Letzterem wurden Karton und Folie an einer Längsseite mit einem Baumwollfaden maschinell miteinander vernäht.



Abb. 98: Umschlag aus Karton



Abb. 99: Umschlag aus einer Kombination aus Folie und Karton

Um Vor- und Nachteile beider Umschlagvarianten auch in der *Handhabung* zu erproben, wurden diese Nutzern im Studiensaal, die zuvor nicht über den Test informiert worden waren, vorgelegt. Anschließend wurden die Testpersonen zu ihren Erfahrungen mit den Umschlägen befragt. Dabei zeigte sich, dass ein entscheidender Vorteil der (transparenten) Polyesterfolie darin besteht, dass sie zur Betrachtung des inliegenden Werks nicht abgenommen werden muss. Dies vereinfacht die Suche nach einzelnen Blättern innerhalb eines Konvoluts. Die Nutzer bewegten die Arbeiten zusammen mit dem stabilisierenden Umschlag, beispielsweise, um ein querformatiges Blatt zur Betrachtung zu drehen oder um zwei Blätter zum Vergleich nebeneinander zu legen. Dagegen wurden Blätter, die in einem Kartonumschlag untergebracht waren, meist zuerst aus den Umschlägen entnommen, und erst dann ohne Umhüllung gehandhabt. Bei einem Aufschlagen der Umschläge wird die doppelte Tischfläche benötigt. Werden mehrere Blätter gleichzeitig konsultiert, führt dies zu einer unstrukturierten und damit objektgefährdenden Nutzung. Zudem tendieren die Nutzer gerade bei kleinformatigen Blättern dazu, den Kartonumschlag mit einer Hand aufzuklappen und zugleich mit der anderen Hand das Original aufzunehmen (Abb. 98). Das Bewegen der Werke mit nur einer Hand führt zu V-förmigen Knicken im Papier (Abb. 100 und Abb. 101).

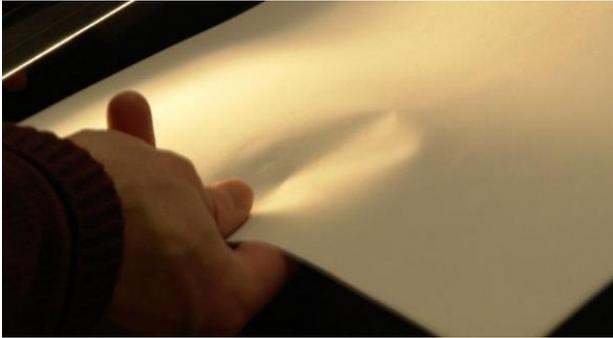


Abb. 100: Das Bewegen eines Blattes mit nur einer Hand führt zu V-förmigen Knicken.

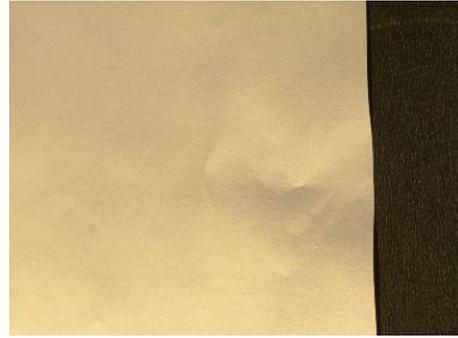


Abb. 101: Resultierende Knickfalten an einem Papiermuster

Allerdings äußerten einige Nutzer auch den Wunsch, bestimmte Blätter des Konvoluts, mit denen sie sich länger beschäftigten, ohne Folie betrachten zu wollen, sodass eine Entnahme einzelner Blätter bei zukünftiger Nutzung notwendig sein kann. Eine Folie ist empfindlicher gegenüber Finger-, Kratzspuren und Knicken als ein Karton. Dafür wird ein Kartonumschlag während der Nutzung durch Auf- und Zuklappen wesentlich mehr beansprucht als ein kombinierter Umschlag aus Karton und Folie, der beim Durchsehen der Werke nicht geöffnet wird. Zudem sind Umschläge aus einer Unterseite aus Karton und einem Deckel aus Polyesterfolie deutlich teurer als reine Kartonumschläge, wenn auch immer noch preiswerter als die Passepartourierung jedes einzelnen Blattes. Zurzeit existiert noch kein Hersteller vernähter Umschläge aus einer Kombination aus Polyesterfolie und Karton, sodass die einzelnen Schritte ihrer Fertigung bei unterschiedlichen Firmen beauftragt werden mussten.

Um möglichst vielen Werken einen optimalen Schutz zu bieten, wurde die Sammlung nach Format, Vorhandensein eines stabilisierenden Untersatzkartons, Objektgattung, nach materieller Zusammensetzung, der daraus resultierenden Art der Gefährdung sowie nach Nutzungsart in unterschiedliche Gruppen eingeteilt, und entsprechend dieser Kriterien in Umschläge aus Karton oder aus einer Kombination aus Polyesterfolie und Karton eingelegt: Für großformatige Blätter, die nicht auf Untersatzkartons aufgezogen, und daher besonders fragil und schwer zu handhaben sind, war der mechanische Schutz, gerade bei der Handhabung, die wichtigste Anforderung. Diese Arbeiten weisen bereits zahlreiche Risse, Knicke und Fehlstellen auf. Sie wurden in Umschläge aus Polyesterfolie und Karton eingelegt. Es handelt sich hauptsächlich um Architekturpläne zu einzelnen Projekten Schinkels, die in größeren Mengen durchgesehen und weniger als Einzelblätter konsultiert werden. Bei solchen Blättern, bei denen der Informationswert und nicht die künstlerische Darstellung im Vordergrund steht, wird der Nutzer auch eher bereit sein, die Werke durch die Folie hindurch zu betrachten. Künstlerisch eigenständige Zeichnungen Schinkels und wertvolle, detailreich ausgeführte Architekturzeichnungen wurden in Umschläge aus Karton eingelegt, da dies die bereits langfristig erprobte Lagerungsform darstellt. Bei den Werken handelt es sich sämtlich um Arbeiten, die bereits im 19. Jahrhundert auf stabile Untersatzkartons aufgezogen worden waren, und damit bereits einen gewissen mechanischen Schutz gegenüber Handhabungsschäden aufweisen. Diese Arbeiten werden im Studiensaal oft einzeln konsultiert und aus der Zeichnungsmappe entnommen. Dementsprechend länger wird sich der Nutzer mit einer solchen Arbeit beschäftigen und umso größer wird der Wunsch sein, das Blatt ohne eine darüber gelegte Folie betrachten zu können, wodurch deren Vorteile hinfällig würden. Darüber hinaus wurden alle, mit abriebempfindlichen, trocken zeichnenden Stiften wie Kohle, Kreide, Rötel und weichem Graphikstift ausgeführten Zeichnungen aufgrund der statischen Aufladung der Folie in Kartonumschlägen untergebracht, um das Abheben und die Übertragung der Zeichenmedien auf Folie durch deren statische Aufladung zu vermeiden. Wenige, besonders abriebempfindliche Arbeiten mit

matten Malschichtoberflächen, darunter alle Gouachen, bei denen eine Aufbewahrung ohne Abstandhalter nicht akzeptabel ist, wurden in Passepartouts montiert und werden zukünftig in Graphikkassetten (Solanderboxen) aufbewahrt.

Entwicklung der neuen Zeichnungsmappen

Um die einzelnen, in Umschläge eingelegten Werke auch weiterhin als Konvolute ausheben, transportieren und nutzen zu können, sollten sie gesammelt in neuen Mappen untergebracht werden. Dabei war zu beachten, dass die Inventarnummern der Werke nach ihrer bisherigen Zuordnung zu einer bestimmten Mappe vergeben worden waren. Eine Voraussetzung bei der Neulagerung war daher, dass die Blätter auch zukünftig in denselben Konvoluten zusammengefasst und als solche nutzbar bleiben mussten. Mit den bisherigen Maßnahmen zur Verbesserung der Lagerungssituation, d.h. dem Hinzufügen der Umschläge war ein erheblicher Materialzuwachs und damit auch eine erhebliche Erhöhung des Gewichts und des Volumens verbunden, was eine gefahrungsfreie Handhabung, gerade von Konvoluten mit großformatigen Arbeiten in ihrem bisherigen Umfang unmöglich machte. Aus diesem Grund wurden die ursprünglich in einer Mappe zusammengefassten Werke zwar in ihrer Sortierung belassen, jedoch auf zwei bis drei kleinere Konvolute aufgeteilt. Auf diese Weise kann nicht nur das Gewicht der handzuhabenden Einheiten, sondern auch das mit jeder Handhabung verbundene Risiko verteilt werden.

Zur Festlegung des Umfangs der neuen Konvolute wurde an weiblichen und männlichen Testpersonen erprobt, wie eine Mappe zur gesammelten Aufbewahrung von Werken auf Papier bezüglich ihres Formats in Korrelation zum Gewicht im befüllten Zustand beschaffen sein muss, um noch einfach und ergonomisch günstig gehandhabt werden zu können. Dabei war es wichtig, alle mit der Nutzung zusammenhängenden Bewegungsabläufe, das heißt, das Ausheben aus teils hohen Fächern des Schrankes, den Transport in den ca. 20 m entfernten Studiensaal und die Nutzung der Werke auf den Tischen des Studiensaals (Platzbedarf beim Öffnen der Mappen, Umlegen der einzelnen Werke) mit zu berücksichtigen.

Es wurde festgestellt, dass sich relativ genaue Kriterien aufstellen lassen, nach denen die Handhabbarkeit großformatiger Mappen durch eine einzelne Person eingeschätzt werden kann:

Dicke

Die Dicke einer Mappe muss ein sicheres Umgreifen mit beiden Händen erlauben. Dabei gibt es drei Abstufungen in der Griffsicherheit, die darauf beruhen, wie eine Person die Mappe unter Nutzung beider Hände aus dem Schrank hebt (Höhe max. 150 cm), transportiert und ablegt:

- a) Hohe Griffsicherheit. Ein stabiles und wenig anstrengendes Umgreifen ist nur dann uneingeschränkt möglich, wenn die Hand die Mappe so umschließt, dass die gesamte Fläche der Finger unter ihm liegt. Die Hand wird dabei am Gelenk zwischen Handfläche und Fingern abgewinkelt, um unter die Mappe zu greifen (Abb. 102). Die Höhe der Mappe darf demnach höchstens 3,5 cm betragen. Dieses Maß wurde als Höchstmaß für die großformatigen Mappen über 70 x 100 cm festgelegt.
- b) Mittlere Griffsicherheit. Ein sicheres, jedoch wesentlich anstrengenderes Umgreifen ist dann noch gewährleistet, wenn die mittleren Fingergelenke noch abgewinkelt werden können, um unter die Mappe zu greifen. Dieses wird also nur mit dem vorderen Teil der Finger gehalten

(Abb. 103). Eine solche Mappe ist höchstens 6 cm hoch und kann nur für kurze Zeit angehoben und über kurze Strecken von Hand transportiert werden. Dieses Maß wurde als Grundlage für die Höhe der kleinformatischen Mappen (unter 70 x 100 cm) gewählt.

- c) Niedrige Griffsicherheit. Ein Umgreifen ist dann nicht mehr sicher, wenn die Finger nicht mehr genügend abgewinkelt werden können, sodass die Mappe nur noch mit den Fingerkuppen gehalten wird (größer als 6 cm). In einer solchen Position hat die Hand keine Kraft mehr, die Mappe zu halten, es besteht die Gefahr, dass es aus der Hand gleitet, ein Transport durch eine Person ist nicht mehr gefahrlos möglich (Abb. 104). Demzufolge wurde 6 cm als Grenzwert für die Höhe der kleinformatischen Mappen festgelegt.

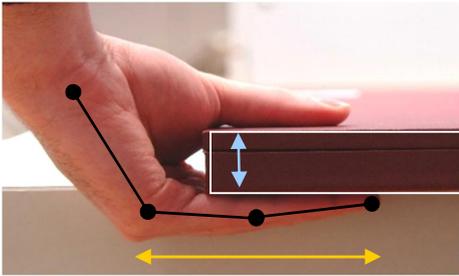


Abb. 102: Hohe Griffsicherheit: die gesamte Handfläche liegt unter der Mappe.

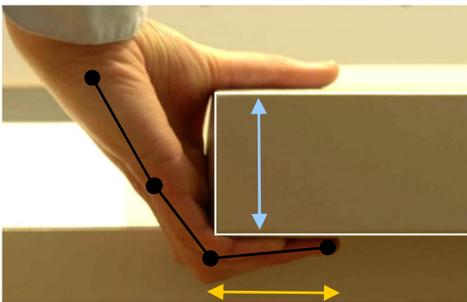


Abb. 103: Mittlere Griffsicherheit: nur der vordere Teil der Finger liegt unter der Mappe.

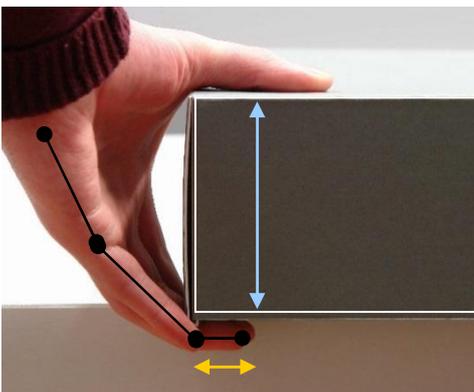


Abb. 104: Niedrige Griffsicherheit: nur die Fingerkuppen liegen unter der Mappe.

Zur Festlegung der Höhe der Mappen für die Sammlung Schinkel waren neben der Handhabbarkeit auch die Innenmaße der Aufbewahrungsmöblierung (Magazinschränke, Planschränke) ein weiteres, ausschlaggebendes Kriterium.

Länge

Falls die Mappe von einer Person bewegt werden muss, wird diese sie mit nach vorn ausgestreckten Armen greifen und gegen die Hüften stemmen (Abb. 105). Eine Mappe ist nur dann gut handhabbar, wenn die Grundfläche ausreichend steif und torsionsstabil ist. Darüber hinaus muss der Schwerpunkt der Mappe zwischen Körper und Armen liegen, das heißt, der Abstand zwischen ihrer Unterkante und

den Händen (Abb. 105, grüner Pfeil) muss größer sein als der Abstand zwischen den Händen und der oberen Kante (Abb. 105, roter Pfeil). Nach Versuchen mit Testpersonen darf die Mappe zu einer guten Handhabbarkeit möglichst nicht über 90 cm (entspricht dem Abstand zwischen Körper und Griffbereich = 45 cm x 2) lang sein (blaue Markierung). Für die Handhabung größerer Mappen wird die Hinzuziehung einer zweiten Person empfohlen.

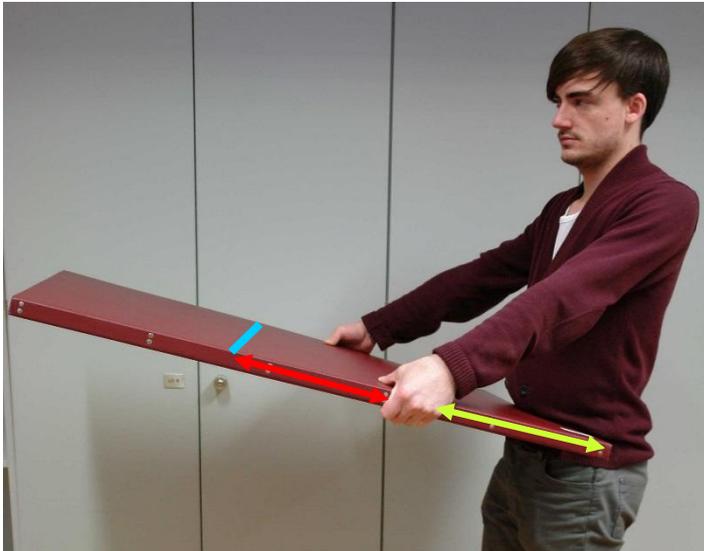


Abb. 105: Handhabung eines Behältnisses durch eine Person. Der Abstand zwischen ihrer Unterkante und den Händen (grüner Pfeil) muss größer sein als der Abstand zwischen den Händen und der oberen Kante (roter Pfeil).

Breite

Je breiter eine Mappe ist, desto mehr müssen die Arme nach außen greifen, und umso mehr verkürzt sich der Abstand zwischen Körper und Griffhöhe. Es wurde festgestellt, dass zu einer sicheren Handhabung einer Mappe dessen Breite höchstens das 1½-fache der Schulterbreite der tragenden Person, also ca. 70 cm (bei einer Schulterbreite von 45 cm) betragen darf. Die Breite der Türen, durch die die Mappen auf Wagen liegend transportiert werden müssen, muss zudem berücksichtigt werden. Sie beträgt am Kupferstichkabinett 90 cm, ist also kein Hindernis.

Vor- und Nachteile bestehender Behältnistypen

Die teils sehr großen Formate der Architekturpläne und -ansichten Schinkels stellten eine besondere Herausforderung an die neu zu entwickelnden Behältnisse dar: Diese mussten einerseits so robust und stabil sein, dass sie einer Belastung bei wiederholtem Ausheben, Transport und Nutzung standhalten. Zugleich mussten sie aber auch so leicht sein, dass eine einfache und schonende Handhabung gewährleistet ist. Darüber hinaus sollten sie eine möglichst geringe Eigenhöhe aufweisen, um bei geringem Platzzuwachs möglichst viele Objekte beherbergen zu können.

Zur Aufbewahrung größerer Objektkonvolute kommen in graphischen Sammlungen hauptsächlich drei Varianten von Behältnissen zum Einsatz: passepartourierte Zeichnungen und Druckgraphiken werden traditionell in Solanderboxen aufbewahrt. Solanderboxen sind mit Gewebe, Papier und/ oder Leder bezogene Graphikkassetten mit einem Holz- oder Pappekern (Pignatti 2012, Abb. 106 und Abb. 107). Eine leichtere, wenn auch weniger stabile und meist nur zur liegenden Aufbewahrung geeignete Alternative sind Klappkassetten oder Stülpedeckelboxen aus Wellkarton (Abb. 108 und Abb. 109). Blätter größeren Formats werden oft in Zeichnungsmappen mit flexiblen Einschlägen gelagert, wie es auch bei der Sammlung Schinkel bisher der Fall war (Abb. 110 und Abb. 111).



Abb. 106: Solanderbox geschlossen



Abb. 107: Solanderbox offen



Abb. 108: Graphikkassette aus Wellkarton geschlossen

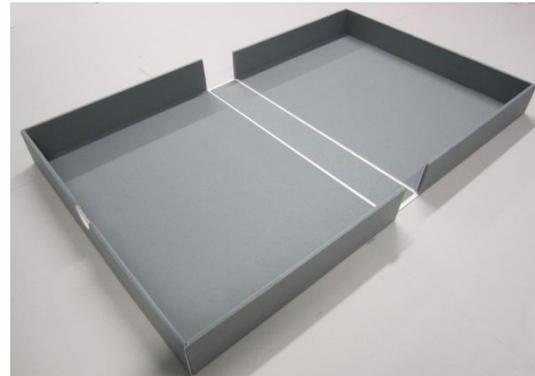


Abb. 109: Graphikkassette aus Wellkarton, offen



Abb. 110: Zeichnungsmappe geschlossen



Abb. 111: Zeichnungsmappe offen

Solanderboxen

Obwohl die Solanderbox die stabilste Variante gegenüber Verwindung, Abrieb, Druck und Verschmutzungen ist, ist sie für die Neulagerung der Sammlung Schinkel nicht geeignet: der Einsatz solcher massiver, gewebebezogener Graphikkassetten hätte einen zu großen zusätzlichen Gewichts- wie auch Platzzuwachs zur Folge (siehe Tab. 37) gehabt, eine Handhabung, gerade der großformatigen Objekte wäre nicht mehr möglich gewesen. Die Eigenhöhe der Box (2 cm) übersteigt bei der ermittelten, maximal möglichen Griffhöhe großformatiger Behältnisse von 3,5 cm (s.o.) die für die Objekte verbleibende Füllhöhe von 1,5 cm.

Behältnisse aus Wellkarton

Die bisher erhältlichen Klappkassetten und Stülpdeckelboxen aus Wellkarton sind zwar wesentlich leichter und platzsparender als Solanderboxen (siehe Tab. 37), haben jedoch andere Nachteile: sie

sind nicht verwindungssteif genug, um den großformatigen Objekten eine ausreichend stabile Unterlage zu bieten. Zudem reicht der Deckel der Boxen bis zum Boden, wodurch gerade bei großen Formaten die Gefahr besteht, dass versehentlich nur der Deckel anstatt des gesamten Behältnisses angehoben wird (Abb. 112). Die Bodenteile buchbinderisch gefertigter Graphikkassetten besitzen hingegen oft eine überstehende Kante (Abb. 113) oder Schließen, die einen solchen Fehlgriff verhindern. Eine Anbringung von Schließen mit Hilfe von Nägeln ist auf Wellkarton nicht möglich, eine Alternative wären aber Bänder, die an den offenen Seiten verknotet werden können. Ein weiterer Nachteil aller Behältnisse aus Wellkarton gegenüber gewebe- oder lederbezogenen Graphikkassetten ist ihre hohe Empfindlichkeit gegenüber Abrieb, Druck und Verschmutzung. In diesem Zusammenhang ist zu berücksichtigen, dass die Bestände des Kupferstichkabinetts aufgrund ihrer Bedeutung, ihres Umfangs und ihrer Bekanntheit häufiger konsultiert und damit stärker beansprucht werden als es in den meisten anderen graphischen Sammlungen vermutlich der Fall ist. Weiterhin ist die Oberfläche des Wellkartons so glatt, dass schwere, befüllte Behältnisse leicht aus der Hand gleiten können.



Abb. 112: Bei einer Kassette aus Wellkarton besteht die Gefahr, dass nur der Deckel gegriffen wird und sich die Kassette öffnet.

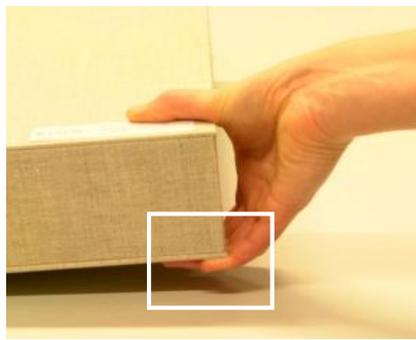


Abb. 113: Die überstehende Kante des Bodenteils einer buchbinderisch gefertigten Kassette stellt sicher, dass das gesamte Behältnis angehoben wird.



Darüber hinaus klaffen bei großformatigen Klappkassetten aus Wellkarton die Seitenwände des Deckels auf und werden bei einer Entnahme der Kassette aus dem Planschrank nach außen gebogen (Abb. 114). Dies führte bei dem probeweisen Einsatz solcher Kassetten bereits nach kurzer Zeit zum Ausreißen der Eckverbindungen.

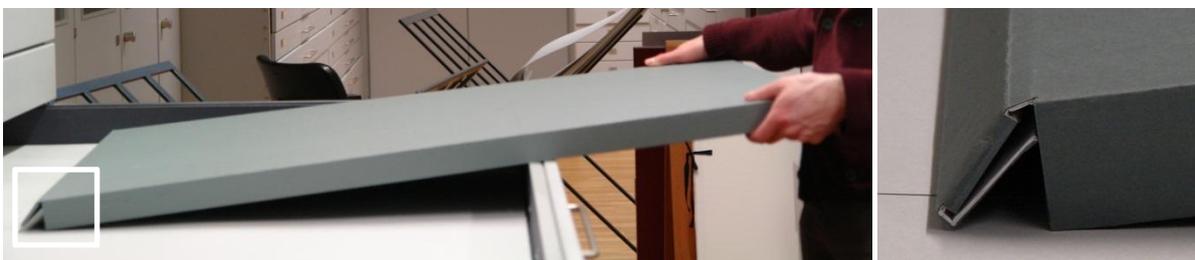


Abb. 114: Durch das schräge Halten der Kassette schleift der aufklaffende Deckel auf dem Schubladenboden

Zeichnungsmappen

Ein Vorteil der bisher für die Sammlung Schinkel eingesetzten Zeichnungsmappen (Abb. 110 und Abb. 111) war ihr geringer Platzbedarf bei zugleich hoher Stabilität. Nachteilig war das hohe Gewicht (Tab. 37), das hauptsächlich durch die extrem dicken Deckelpappen, die den Werken eine möglichst

stabile Unterlage bieten sollten, verursacht wurde. Die Zeichnungsmappen sind zwar leichter als Solanderboxen des gleichen Formats, aber dennoch deutlich schwerer als die inliegenden Objekte selbst, wie auch als alle aus Wellkarton gefertigten Behältnisse. Ein weiterer Nachteil sind die flexiblen Einschläge, die die mechanische Schädigung der Objekte verursachen (siehe oben)

Tab. 37: Gewicht und Eigenhöhe (ohne Inhalt) der beschriebenen Behältnisse, bezogen auf das Innenformat 70 x 100 x 5 cm

Behältnis	Gewicht	Eigenhöhe
Solanderbox mit Holzkern ¹⁰³	5,4 kg	2,0 cm
Solanderbox mit Kern aus Wellkarton ¹⁰⁴	8,1 kg	2,0 cm
Stabile Klappkassette aus Wellkarton ¹⁰⁵	3,1 kg	0,5 cm
Klappkassette aus Wellkarton ¹⁰⁶	2,9 kg	0,5 cm
Historische Zeichnungsmappe (Sammlung Schinkel) um 1845	4,4 kg	2,3 cm
Zeichnungsmappe (Sammlung Schinkel), um 1970	6,5 kg	2,5 cm
Neu entwickeltes Behältnis (Sammlung Schinkel) ¹⁰⁷	2,5 kg	1,3 cm

Neue Behältnisse

Zur Neulagerung der Sammlung Schinkel wurden neue Behältnisse (Abb. 115 und Abb. 116) entwickelt, die möglichst viele Vorteile der verschiedenen, bereits bestehenden Behältnisse in sich vereinen sollten. Sie orientierten sich vorwiegend an den bisher verwendeten, historischen Zeichnungsmappen, da sich diese als die stabilste, verwindungssteifste, am besten handzuhabende und platzsparendste Aufbewahrungsform herausgestellt hatten. Anstatt der massiven Pappen wurden jedoch zur Minimierung des Gewichts archivbeständige Wellkartons eingesetzt. Um dennoch eine, selbst für großformatige Objekte ausreichende Stabilität und Steifigkeit zu erzielen, wurde der Boden und Deckel der Mappe aus zwei Lagen eines zweifachen Wellkartons gefertigt, die entgegengesetzt zueinander verklebt wurden. Alle anderen Bestandteile der Mappe ohne tragende Funktion wurden zugunsten der Minimierung des Gewichts- und des Platzzuwachses aus einer Lage zweifachen Wellkartons gefertigt. Auf diese Weise konnte das Gewicht der neuen Mappen auf 2,5 kg (bezogen auf das Innenformat 100 x 70 cm) und die Eigenhöhe auf 1,3 cm minimiert werden.

Anstatt der flexiblen Gewebeeinschläge wurden die neuen Behältnisse an den drei offenen Seiten mit steifen, an die Höhe des inliegenden Umschlagstapels angepassten Einschlägen aus Wellkarton versehen. Auf diese Weise wird den Umschlagstapeln ein stabiler, äußerer Rahmen verliehen, der das Verrutschen der einzelnen Umschläge verhindert. Die steifen Einschläge fangen seitliche Stöße ab und beugen damit einer Stauchung der Randbereiche der Umschläge und Objekte vor. Der seitliche Einschlag besitzt das Format der inliegenden Umschläge, sodass er im geschlossenen Zustand der Mappe als ebene Fläche auf dem Umschlagstapel liegt und somit die Werke vor einer lokalen Belastung durch die Kanten der anderen, nur 20 cm breiten Einschläge schützt. Jeder Mappe wurde ein

¹⁰³ Bezug: Buchbinderei Horst Zeman Spandau

¹⁰⁴ Bezug: Klug Conservation Immenstadt

¹⁰⁵ Bezug: Klug Conservation Immenstadt

¹⁰⁶ Bezug: Klug Conservation Immenstadt

¹⁰⁷ Bezug: Klug Conservation Immenstadt

einfaches Piktogramm beigefügt, das die richtige Handhabung der Werke wie auch die Reihenfolge, in der die Einschläge geöffnet und geschlossen werden sollen, darstellt.

Alle großformatigen Mappen (über 70 x 100 cm) wurden an den Längsseiten mit einer Rändelung aus imprägniertem Gewebe versehen. Die Rändelungen fungieren als Griffleiste, die verhindert, dass die schweren Mappen beim Ausheben und Transport aus den Händen gleiten. Weiterhin dient das Gewebe als erhabene, abriebresistente Schiene, die den wesentlich abrieb- und druckempfindlicheren Wellkarton gerade in mechanisch besonders belasteten Bereichen, nämlich den Kanten und Gelenken, schützt. Die Mappen wurden je nach Größe mit zwei bzw. vier stabilen Köperbändern verschlossen.



Abb. 115: Neues Behältnis im geschlossenen Zustand

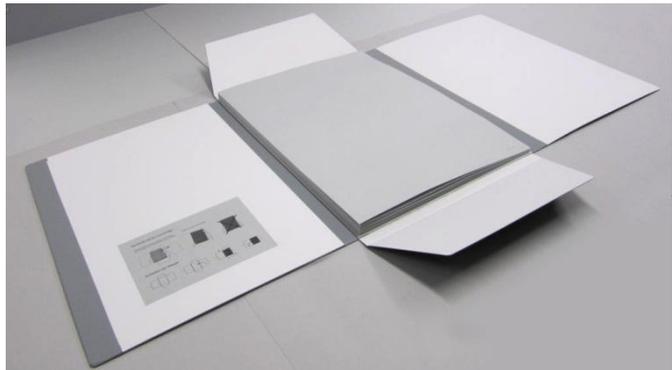


Abb. 116: Neues Behältnis mit Kartonschlägen im geöffneten Zustand

Obwohl mit der Umlagerung der Objekte, besonders mit der Positionierung der einzelnen Objekte in Umschläge ein deutlicher Platzzuwachs (ca. dreifach) verbunden war, konnte der Raumbedarf innerhalb des Magazins durch eine verbesserte Ausnutzung der bestehenden Aufbewahrungsmöblierung für die großformatigen Objekte konstant gehalten werden, für die kleinformatischen Objekte verdoppelte sich der Platzbedarf, sodass zwei weitere Aufbewahrungsschränke zur Aufbewahrung der Sammlung beansprucht werden mussten.

9 Schlussbetrachtung

In vielen Museen ist bis heute die Aufbewahrung von Kunstwerken auf Papier in Schränken aus Holz oder Holzwerkstoffen durchaus üblich. In dieser Arbeit wurde am Beispiel der Sammlung der Zeichnungen und Druckgraphiken Karl Friedrich Schinkels am Kupferstichkabinett der Staatlichen Museen zu Berlin gezeigt, dass die Verwendung holzbasierter Materialien für die Lagerungsmöblierung zu hohen VOC-Konzentrationen, insbesondere flüchtiger Essigsäure und Formaldehyd führen kann (Kap. 6.3 und Kap.6.9). Die Untersuchungen zeigten aber auch, dass die Materialien, die sich als Hauptemissionsquellen für flüchtige Essigsäure und Formaldehyd im Schrank erwiesen hatten (i.e. die Holzwerkstoffe Kap. 6.4), und die auf Basis der Ergebnisse des Oddy-Tests als besonders bedenklich für die Lagerung musealer Objekte beurteilt wurden (Kap. 6.1 und Kap. 6.2), nicht zwangsläufig das höchste Schädigungspotential gegenüber Papier aufweisen: Im erweiterten Strlič-Test führten gerade die Regalbretter aus Buchenholz und die Schrankaußenwände aus Spanplatten zu einer vergleichsweise geringen Schädigung der Referenzpapiere, wohingegen sich die Materialien der historischen Zeichnungsmappen von ca. 1845, die historischen Untersatzkartons und das Leder der Zeichnungsmappen der 1970er Jahre, also vorwiegend die natürlich gealterten Materialien als deutlich papierschädigender erwiesen (Kap. 6.10). Es wurde vermutet, dass die Emission flüchtiger Ameisensäure, die bei den Untersuchungen der Immissionssituation in den Schränken nicht erfasst werden konnte, einen möglicherweise größeren Einfluss auf den Abbau papierbasierter Objekte hat als flüchtige Essigsäure, da Ameisensäure in wässriger Verdünnung stärker dissoziiert, d.h. einen niedrigeren pKs aufweist und gerade Papiere, die allgemein ein hohes Aufnahmevermögen gegenüber organischen Säuren aufweisen, bevorzugt Ameisensäure einlagern. Weiterführende Untersuchungen an den Gewebeeinschlägen der historischen Zeichnungsmappen von ca. 1845, also dem Material, das sich im erweiterten Strlič-Test als besonders schädigend erwiesen hatte, konnten diese Vermutung bestätigen (Kap. 6.10). Ob darüber hinaus Synergieeffekte durch die gleichzeitige Anwesenheit mehrerer VOCs den Papierabbau zusätzlich beschleunigen, müsste in weiteren Studien untersucht werden. Bei zukünftigen Untersuchungen zur Emission von VOCs aus Lagerungs- und Präsentationsmaterialien bzw. zur Luftqualität in Lagerungs- und Ausstellungssituationen in Verbindung mit Objekten auf Papier sollte in jedem Fall flüchtige Ameisensäure mit erfasst werden.

Zur zukünftigen Prüfung von Lagerungssituationen bezüglich ihres VOC-Aufkommens, zur Evaluierung der Schädlichkeit vorliegender VOCs auf Papierobjekte, zur Eruiierung der Notwendigkeit von Maßnahmen sowie zur Ergreifung sinnvoller und nachhaltiger Maßnahmen empfiehlt sich folgendes Vorgehen (Abb. 117):

Der Oddy-Test stellt nach wie vor ein kostengünstiges und einfach durchzuführendes Verfahren zu einer ersten Einschätzung des Emissionsverhaltens von Materialien dar und war auch im vorliegenden Fall ausschlaggebend für die weiteren Untersuchungen (Kap. 6.1). Allerdings ist der Test nur als Ausschlussverfahren geeignet: ein Material, das laut Oddy-Test als unbedenklich eingestuft wurde („P“), kann zwar mit großer Wahrscheinlichkeit auch zur permanenten Lagerung von organischen Objekten wie Papier eingesetzt werden, es ist also keine Maßnahme notwendig. Wurde ein Material im Oddy-Test als nur zur temporären Lagerung geeignet oder als ungeeignet

bewertet, empfehlen sich weitere Schritte zur Bewertung der vorliegenden Emittenten in Bezug auf eine Papierschädigung, besonders der von Strlič et al. (2010) vorgeschlagene Test. Dieser bedarf zwar eines aufwändigeren analytischen Instrumentariums, lässt jedoch bei einer vergleichenden Untersuchung mehrerer Materialien eine wesentlich genauere und differenzierte Einordnung der Ergebnisse zu. Da als Testmaterial Papier anstatt der Metallplättchen eingesetzt werden, stellt der Strlič-Test einen direkteren Bezug zu Objekten auf Papier dar und verbessert die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf die originalen Werke. In den im Rahmen der Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurde der Strlič-Test in der Auswertung erweitert, indem neben der Abnahme des Polymerisationsgrades auch der Anteil der oxidativ bzw. säurehydrolytisch veränderten Gruppen in der Cellulose nach einer von Röhrling et al. (2002) entwickelten Methode bestimmt wurde.

Stellt sich ein Material laut Strlič-Test als papierschädigend heraus, muss im nächsten Schritt evaluiert werden, in wieweit die Emissionsquelle die Luftzusammensetzung in der unmittelbaren Objektumgebung beeinflusst. Dabei können Farbindikatoren wie AD-Strips einen ersten Aufschluss über eine lokale Anreicherung saurer VOCs geben. In geschlossenen Lufträumen mit kleinen Volumina, z. B. in Aufbewahrungsschränken, Vitrinen, Rahmen oder Behältnissen können sich emittierende Verbindungen zu wesentlich höheren Konzentrationen akkumulieren als in größeren Raumvolumina mit ausreichender Belüftung, beispielsweise bei einer Lagerung in offenen Regalen in Räumen mit hoher Luftwechselrate und Luftfilterung. Auch im Fall der Sammlung Schinkel waren die Aufbewahrungsschränke relativ dicht verschlossen, so dass sich die VOCs, die aus den Hüllmaterialien, aus den Schrankwerkstoffen sowie aus den Objekten selbst freigesetzt wurden, zu hohen Konzentrationen anreicherten (Kap. 6.3 und 6.9). Die gute Luftqualität im umgebenden Magazinraum mit hoher Luftwechselrate und Klimaanlage mit Luftfilterung hatte daher kaum einen positiven Einfluss auf die VOC-Konzentration in der unmittelbaren Objektumgebung.

Beeinflusst ein Emittent die Luftzusammensetzung in der Objektumgebung in hohem Maße, ist die Ergreifung von Maßnahmen notwendig. Hierbei ist eine Differenzierung zwischen Primär- und Sekundäremissionen wichtig: Handelt es sich bei den vorliegenden VOCs um Primäremissionen, beispielsweise leicht flüchtige Lösemittel in nicht vollständig ausgetrockneten Klebstoffen oder akzessorische Bestandteile in organischen Materialien, kann eine intensive Auslüftung oder Austrocknung der Emittenten zur dauerhaften Senkung der VOC-Konzentration beitragen. Handelt es sich hingegen um Materialien, die im Verlauf ihrer Alterung immer wieder neue VOCs als Sekundäremissionen freisetzen, wie es bei den Lagerungsmaterialien der Sammlung Schinkel überwiegend der Fall war (Kap. 6.5), ist die Entfernung oder der Austausch dieser Materialien die sinnvollste und langfristig wirksamste Maßnahme. In vielen Fällen ist jedoch eine vollständige Entfernung aller Emittenten nicht möglich, sei es, weil die Objekte selbst als Emissionsquellen fungieren, weil die Emissionsquellen wie die Möblierung von historischer oder kultureller Bedeutung sind, oder weil die finanziellen, zeitlichen und personellen Ressourcen, die zur Veränderung einer gesamten Magazineinrichtung bzw. zur Umlagerung größerer Sammlungsbestände notwendig wären, nicht in ausreichendem Umfang zur Verfügung stehen. So konnten auch in der Sammlung Schinkel zwar die Einlegeböden aus Buchenholz und die Zeichnungsmappen, nicht aber die Schrankaußenwände entfernt werden, und auch die Untersatzkartons konnten nicht von den originalen Werken Schinkels getrennt werden (Kap. 7.1). In solchen Fällen kann alternativ die Erhöhung der Luftwechselrate, das heißt, die Durchmischung eines Luftraums mit hohem VOC-Aufkommen mit weniger belasteter Luft zur Senkung der VOC-Konzentration in der Objektumgebung beitragen. Mit diesem Ziel wurden in die Konstruktion der Aufbewahrungsschränke der Sammlung Schinkel Öffnungen

integriert, die so positioniert wurden, dass ein Kamineffekt, d.h. ein leichter Luftstrom erzeugt wird, der für die Durchmischung der Schrankinnenluft mit der weniger belasteten Magazinluft sorgt (Kap.7.2). Dabei ist aber auch zu bedenken, dass ein höherer Luftaustausch zur Übertragung von Klimaschwankungen und einem Eintrag von Staub führen kann, weshalb ein stabiles Raumklima und ein möglichst geringes Staubaufkommen vorausgesetzt werden müssen. Eine Integration von Filtern in die Schrankwände schützt vor Staubeintrag, setzt aber zugleich die Luftwechselrate herab. Weiterhin kann die Versiegelung von Emissionsquellen zur Senkung der VOC-Konzentration in der Objektumgebung beitragen; so wurde die rückseitige Holzwand in den Schränken der Schinkel Sammlung mit Aluminiumverbundfolie versiegelt (Kap. 7.3). Allerdings muss sichergestellt sein, dass durch das hierfür verwendete Material keine neue Emissionsquelle eingebracht wird, und die Versiegelung vollkommen dicht ist, sodass einem lokalen Austritt von VOCs in erhöhter Konzentration vorgebeugt wird. Alternativ zu erwägen ist der Einsatz von Physisorbentien, wobei aber die regelmäßige Überprüfung ihrer Aufnahmekapazität bzw. das Auswechseln oder ihre Re-konditionierung langfristig vorausgesetzt werden muss (Kap. 7.4). Der Einsatz alkalisch ausgestatteter Papiere als Chemisorbentien erwies sich – zumindest für die vorliegende Lagerungssituation – als nicht wirksam (Kap. 6.9).

Der Effekt von VOCs auf Papier kann nicht losgelöst von den klimatischen Bedingungen der Umgebung betrachtet werden: gerade die relative Feuchte scheint einen signifikanten Einfluss auf die Papierschädigung in Anwesenheit saurer VOCs zu haben (Kap. 3.7). Vor diesem Hintergrund erscheint die Kontrolle der Klimabedingungen in einer Lagerungssituation mindestens ebenso wichtig wie eine Kontrolle des VOC-Aufkommens.

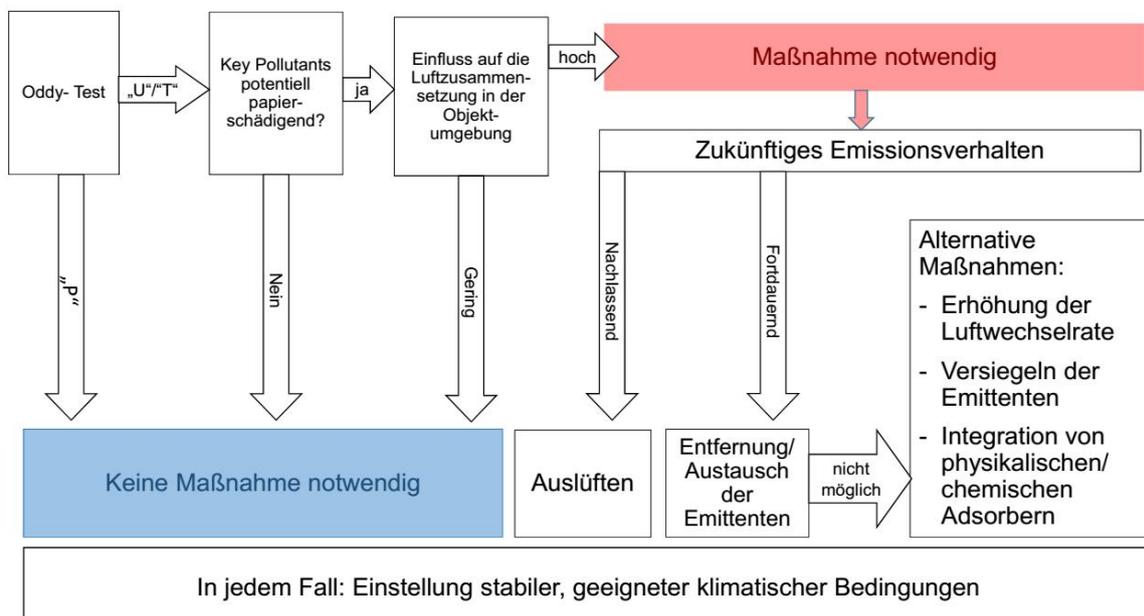


Abb. 117: Empfohlenes Vorgehen zur Prüfung von Lagerungsbedingungen bezüglich ihres VOC-Aufkommens, zur Evaluierung der Schädlichkeit vorliegender VOCs auf Papierobjekte, zur Erueirung der Notwendigkeit von Maßnahmen sowie zur Ergreifung sinnvoller und nachhaltiger Maßnahmen

Die Arbeit zeigt, dass der Ergreifung langfristig wirksamer Maßnahmen zur Optimierung einer Lagerungssituation eine umfassende Evaluierung der bestehenden Aufbewahrungs- und Nutzungsbedingungen und der spezifischen Empfindlichkeiten der jeweiligen Objekte vorangehen sollte. Die Untersuchungen an der Sammlung Schinkel und die resultierenden Maßnahmen zur Neulagerung der Sammlung waren besonders umfangreich und die mit ihnen verbundenen Anforderungen und Vorbedingungen äußerst komplex: wichtige Ziele waren die Senkung der Konzentration schädigender flüchtiger organischer Verbindungen in der Objektumgebung sowie der optimierte Schutz der Werke vor mechanischen Schäden. Bei letzterem gaben bereits eingetretene Schäden wie der Abrieb auf Objektoberflächen und Stauchungen der Randbereiche bzw. Schadensindikatoren wie der stechende Geruch in den Schränken deutliche Hinweise auf die Schwachstellen der bestehenden Aufbewahrungs- und Nutzungsbedingungen und halfen bei der Priorisierung der Maßnahmen.

Das neue Hüllsystem sollte neben der Reduzierung schädigender VOCs und dem mechanischen Schutz der Werke folgende, weitere Anforderungen erfüllen: es musste so leicht sein, dass eine einfache Handhabung selbst bei großen Blattformaten noch gewährleistet ist. Zugleich sollten die neuen Mappen ausreichend stabil und verwindungssteif sein, um einer wiederholten Nutzung standhalten zu können. Der durch die Neulagerung verursachte Platzzuwachs musste aufgrund der äußerst begrenzten räumlichen Kapazitäten auf ein Minimum beschränkt werden. Die künftige Konsultation der Werke sollte objektschonend ablaufen und zugleich einfach und selbsterklärend sein. Darüber hinaus sollte das neue Hüllsystem variabel einsetzbar sein, um einzelnen Objekten oder Objektgruppen der äußerst heterogenen Sammlung mit ihren spezifischen Empfindlichkeiten einen optimalen Schutz zu bieten. Zugleich musste es genügend standardisiert sein, um die serielle Fertigung außer Haus zu gewährleisten und auch bei einem Umfang von über 5000 Objekten noch finanzierbar zu sein. Weitere Voraussetzungen waren die bestehende Lagerungsmöblierung im Magazin, die nicht ausgetauscht werden konnte, sowie die traditionelle Aufteilung und Nutzung der Sammlung in durch Inventarnummern festgelegte Konvolute.

In die Konzeption des Hüllsystems wurden alle Personenkreise, die an dessen Fertigung beteiligt sind oder mit der Sammlung arbeiten, miteinbezogen. Erhebliche Bedenken von mehreren Seiten bestanden gegenüber einem Einsatz von Polyesterfolien als Umschlagmaterial zur langfristigen Lagerung der Objekte. Grund war die Vermutung, dass die vergleichsweise geringe Permeabilität der Folien zur Akkumulation der aus den Werken selbst emittierenden VOCs innerhalb der Umschläge führen könnte. Es zeigte sich zwar, dass bei einer stapelweisen Aufbewahrung von Papieren, die selbst organische Säuren freisetzen, eine solche Akkumulation nicht zu vermeiden ist, besonders dann nicht, wenn die einzelnen Papiere zusätzlich in Umschläge eingelegt werden. Die Permeabilität des Umschlagmaterials spielt jedoch eine nur untergeordnete Rolle, da der Luftaustausch bei gestapelter Lagerung weniger durch das Umschlagmaterial hindurch, sondern vielmehr in horizontaler Richtung durch die offenen Seiten der Umschläge stattfindet (Kap. 6.11). Insgesamt schnitt die Polyesterfolie daher nicht schlechter ab als der Karton. Polyesterfolie eignet sich auch bezüglich ihrer Alterungseigenschaften, ihrer mechanischen Stabilität, Steifigkeit und Elastizität zur langfristigen Lagerung von Objekten auf Papier, sofern sie frei von Oberflächenbeschichtungen ist (Kap. 6.11). Gerade für großformatige, schwer zu handhabende Objekte, bei denen der mechanische Schutz und eine einfache Handhabung die wichtigsten Anforderungen sind, bietet der Einsatz einer Polyesterfolie gegenüber einer Kartonumhüllung Vorteile, wobei ihre Transparenz als wichtigster Vorteil hervorzuheben ist. Abzuraten ist allerdings von einer Unterbringung von Objekten mit

puddrigen, bindemittelarmen Zeichen- und Malmedien unter Polyesterfolie, da deren statische Aufladung zum Abtrag oder Verwischen loser, wenig gebundener Partikel führt.

Die Untersuchungen zeigten, wie wenig noch zur Wirkung papierbasierter, alkalisch angereicherter Hüllmaterialien bei Lagerung von Objekten auf Papier in Umgebungen mit hohen Konzentrationen saurer flüchtiger Verbindungen bekannt ist: es wurde gezeigt, dass Papier grundsätzlich in der Lage ist, saure flüchtige Verbindungen aus der Umgebung aufzunehmen, wobei die Anwesenheit alkalischer Inhaltsstoffe das Aufnahmevermögen erheblich erhöht (Kap. 6.8). Dass die pH-Werte der alkalisch angereicherten Papiere mit zunehmender Essig- bzw. Ameisensäureaufnahme dennoch konstant blieben, bei Papieren ohne alkalische Reserve hingegen abnahmen, weist nach, dass die Alkalien als pH-Puffer fungieren, was sich positiv auf die Alterungseigenschaften der angereicherten Papiere auswirkt. Zugleich emittierte aber der mit einer alkalischen Reserve ausgestattete Archivkarton selbst geringe Mengen an Essigsäure, was vermutlich auf dessen Verarbeitung mit vinylacetatbasierten Klebstoff zurückzuführen ist (Kap. 6.4). Obwohl die Menge der freigesetzten Essigsäure in Bezug auf eine Objektschädigung vermutlich zu vernachlässigen ist, scheint doch bemerkenswert, dass die im Karton enthaltene alkalische Reserve die entstehende Essigsäure nicht zu neutralisieren bzw. ihre Emission zu verhindern vermochte. Auch im erweiterten Strliç-Test konnte keine positive Wirkung desselben alkalisch angereicherten Archivkartons auf die im gleichen Luftraum künstlich gealterten Testpapiere festgestellt werden (Kap. 6.10). Des Weiteren konnte die Konzentration saurer VOCs innerhalb der Lagerungsschränke der Sammlung Schinkel durch das Abkleben aller Holzoberflächen mit alkalisch gestrichenen Papieren nicht gesenkt werden (Kap. 6.9). Als mögliche Gründe wurden die geringen Wechselwirkungen zwischen sauren flüchtigen Verbindungen und den alkalischen Komponenten im Papier in stehender Luft (Nishimura 2011), die (zur Neutralisierung von Säuren durch alkalische Komponenten) zu geringe relative Feuchte im Raum oder eine zu geringe Menge der integrierten alkalischen Komponenten erwogen (siehe Kap. 6.9). Dennoch erscheint eine Veränderung dieser Faktoren nicht sinnvoll: eine Erhöhung der relativen Feuchte verursacht mit Sicherheit eine Beschleunigung des hydrolytischen Abbaus der Papiere in Anwesenheit saurer Komponenten (vgl. Kap. 3.7), ob sich die Wirksamkeit der Chemisorbentien in gleichem Maße erhöht, ist hingegen nicht geklärt. Der Einsatz von Materialien mit höherer Alkalinität in der Umgebung von Kunstwerken auf Papier muss aufgrund deren Alkaliempfindlichkeit (Kolar 1997, siehe auch Kap. 2) ebenfalls als zu riskant zu bewertet werden, zumal die meisten Papiere Schinkels auch Preußisch Blau [chem. Eisen(III)-hexacyanoferrat(II/III)], ein alkaliempfindliches Pigment (Held et al. 2011; Damm 2005; Eastaugh et al. 2005) enthalten. Eine Erhöhung der Menge der alkalisch gestrichenen Papiere (mit möglichst leicht zugänglicher Oberfläche, dass bedeutet, einzeln ausgelegt) im Aufbewahrungsschrank ist aufgrund des damit verbundenen Platzzuwachses nicht praktikabel. Weiterführende Untersuchungen zum Effekt und Nutzen alkalisch angereicherter Hüllmaterialien in Umgebungen mit einer hohen Konzentration saurer VOCs wären hier notwendig.

In den meisten Fällen, so auch in der Sammlung Schinkel, ist die Optimierung einer Lagerungssituation nur durch das Hinzufügen neuer Umschlag-, Zwischenlage- oder Hüllmaterialien möglich und damit zwangsläufig mit einem erheblichen Platz- wie auch Gewichtszuwachs verbunden. Der zur Lagerung der kleinformatischen Werke Schinkels benötigte Platz erweiterte sich durch den mit der Neulagerung verbundenen Volumenzuwachs um zwei zusätzliche Schränke. Der für die großformatigen Werke benötigte Platz musste durch eine verbesserte Raumnutzung der Aufbewahrungsmöblierung nicht zusätzlich erweitert werden sodass sich der insgesamt nur um ca. 20% erhöhte.

Mit Vergrößerung der Objektformate nehmen auch die Anforderungen an die Stabilität und Verwindungssteifigkeit der Behältnisse zu, zugleich ist ein möglichst geringes Gewicht umso wichtiger, um eine einfache und objektschonende Handhabung und Nutzung der Objekte bzw. der Objektkonvolute zu gewährleisten. Durch geeignete Konstruktion und Materialauswahl konnten Lagerungsbehältnisse aus verschränkt verklebtem Wellkarton mit Randverstärkungen aus Gewebe entwickelt werden, die diese drei Anforderungen, i.e. eine geringe Materialstärke, ein geringes Gewicht und eine hohe Stabilität in sich vereinen, seriell gefertigt werden können und zugleich emissionsarm, möglichst preiswert und alterungsbeständig sind. Zukünftig wäre es denkbar, als Alternative für Wellkartons Sandwichplatten, ähnlich Kappaplatzen, zu entwickeln, die aus einer Deckschicht aus archivbeständigem Karton und einem Kern aus alterungsbeständigem und emissionsarmem Schaumstoff, beispielsweise PE-Schaum (Ethafoam) bestünden. Ein solches Material könnte das Gewicht von Lagerungsbehältnissen weiter vermindern und zugleich deren Stabilität erhöhen.

Die Neulagerung der gesamten Sammlung Schinkel auf Basis der Untersuchungsergebnisse wurde im Herbst 2012 abgeschlossen. Das Lagerungssystem hat sich seitdem trotz der frequenten Nutzung der Werke, die durch die digitale Erschließung des Bestandes im Schinkel Projekt wie auch durch die Schinkel-Ausstellung 2012/2013 am Kupferstichkabinett Berlin und in der Kunsthalle der Hypo-Kulturstiftung München weiter zugenommen hat, bezüglich der Stabilität, der einfachen und objektschonenden Handhabung bewährt und konnte die Konzentration papierschädigender VOCs in der Objektumgebung dauerhaft vermindern.

Literaturverzeichnis

Ad-hoc-Arbeitsgruppe Innenraumrichtwerte der Innenraumlufthygiene-Kommission des Umweltbundesamtes und der Obersten Landesgesundheitsbehörden: *Innenraumrichtwerte*.

<http://www.umweltbundesamt.de/gesundheit/innenraumhygiene/richtwerte-irluft.htm> (Stand 12.12.2013).

Ad-hoc-Arbeitsgruppe Innenraumrichtwerte der Innenraumlufthygiene-Kommission des Umweltbundesamtes und der Obersten Landesgesundheitsbehörden: *Richtwerte für Furaldehyd in der Innenraumluft*. Bundesgesundheitsblatt-Gesundheitsforschung – Gesundheitsschutz 4, 2011.

Adams, J.: *Storage Materials: Determining purity of polyester films for use in encapsulation of collection materials*. http://www.loc.gov/preservation/scientists/projects/polyester_film.html (Stand 02.07.2013).

Arbeitsgemeinschaft ökologischer Forschungsinstitute e.V. (AGÖF) *AGÖF-Orientierungswerte für flüchtige organische Verbindungen in der Raumluft*. <http://agoef.de/agoef/oewerte/orientierungswerte.html> (Stand 28.09.2014).

Ahn, K.; Henniges, U.; Banik, G.; Potthast, A.: *Is cellulose degradation due to β -elimination processes a threat in mass deacidification of library books?* Cellulose 19 (2012): 1149–1159.

Akte des Geheimen Staatsarchivs, SMB, HSTA I Rep 120 D VIII Nr. 26; Stiftung Preußischer Kulturbesitz.

Akte des Geheimen Staatsarchivs, SMB, HSTA Rep 120 D IX Nr. 3, Bd. 1; Stiftung Preußischer Kulturbesitz.

Akte des Geheimen Staatsarchivs SMB HStA Rep 76 Vb X Nr. 11, Bd. 1 Stiftung Preußischer Kulturbesitz.

Anonym: *Der Farbraum CIE-Lab*. <http://www.cielab.de/> (Stand 13.10.2013).

Anonym: *Kamineffekt*. <http://de.wikipedia.org/wiki/Kamineffekt> (Stand 02.01.2014).

Arni, P.C.; Cochrane, G.C.; Gray, J.D.: *The emission of corrosive vapours by wood, I. Survey of the acid-release properties of certain freshly felled hardwoods and softwoods*. Journal of Applied Chemistry 15 (1965): 305–313.

Bamberger, J. A.; Howe, E.G.; Wheeler, G.: *A variant oddy test procedure for evaluating materials used in storage and display cases*. Studies in Conservation 44 (1999): 86–90.

Banik, G., Wien: *Mündliche Mitteilung*, am 04.10.2011.

Bartl, A.; Krekel, C.; Lautenschlager, M.; Oltrogge, D.: *Der „Liber illuministarum“ aus Kloster Tegernsee*. Steiner Verlag, Stuttgart (2005)

Baty, J.; Minter, W.: *The role of polyester film encapsulation – with and without prior deacidification – on paper degradation, studied using long-term, low-temperature aging*. In: Crat, M.L.; Hatchfield, P.; Balachandran, S.; Hain Teper, J.; Staudermann, S.; Ravenel, N.; Lussier, S.M.; Trupin, D.L. (Hrsg.): American Institute for the Conservation of Historic and Artistic Works, 41th Annual Meeting, Indianapolis 2013.

Bell, N.: *Rising environmental standards: a prospective view*. In: Camuffo, D.; Degryny, C.; Gibson, L.; Griesser, M.; Grzywacz, C.; Ryhl-Svendsen, M.; Schieweck, A.; Strlič, M.; Tétéreault, J. (Hrsg.): 10th International Conference on Indoor Air Quality in Heritage and Historic Environments, Book of Abstracts, London (2012): 59f.

BeMiller, J.N.: *Acid-catalyzed hydrolysis of glycosides*. In: Wolfrom, M.; Tipson, R.S. (Hrsg.): *Advances in Carbohydrate Chemistry*. Boston, Academic Press, 22 (1967): 22–108.

Berrie, B.H.: *Prussian Blue*. In: Fitzhugh, E.W. (Hrsg.): *Artists' pigments. A handbook of their history and characteristics*. Oxford University Press, Vol.3 (1997): 191–218.

Binnewies, M.; Jäckel, M.; Willner, H.; Rayner-Canham, G.: *Allgemeine und anorganische Chemie*. Spektrum Akademischer Verlag, 2.Auflage, Hannover 2011.

Blades, N. W.; Bordass, W.; Oreszczyn, T.; Cassar, M.: *Guidelines on pollution control in museum buildings*. Museum Practice, London 2000.

Blades, N.: *Application of an air pollution modelling tool to cultural heritage buildings*. In: Drdácáký, M.; Chapuis, M. (Hrsg.): *Proceedings of the 7th EC Conference 'Sauveur' Safeguarded Cultural Heritage Understanding & Viability for the Enlarged Europe*. Institute of Theoretical and Applied Mechanics of the Academy of Sciences of the Czech Republic/ European Communities, Prague (2007): 363–376.

Brokerhof A.W.; Van Bommel, M.: *Deterioration of calcareous materials by acetic acid vapour: a model study*. In: Bridgeland, J. (Hrsg.): *Proceedings of the 11th Triennial Meeting of the ICOM Committee for Conservation*, Vol. 2, Edinburgh (1996): 769–776.

Brückle, I.: *Aspects of the use of alum in historical papermaking*. In: Fairbrass, S. (Hrsg.): *The Institute of Paper Conservation, Conference papers*, Manchester (1992): 201–206.

Brückle, I.: *Historical manufacture and use of blue paper*. *The Book & Paper Group Annual* 12 (1993): 5–7.

Brückle, I.: *Structure and properties of dry and wet paper*. In: Banik, G.; Brückle, I. (Hrsg.): *Paper and water: a guide for conservators*. Butterworth–Heinemann, Oxford (2011): 81–119.

Budd, M.K.: *Corrosion of metals in association with wood*. Applied Materials Research (1965): 124–125.

Bülow, A.; Bégin, P.; Carter, H.; Burns, T.: *Migrations of volatile compounds through stacked sheets of paper during accelerated ageing. Part II: variable temperature studies*. Restaurator 21 (2000): 187–203.

Bundesministerium für Arbeit und Soziales (BMAS): *TGRS 900: Technische Regeln für Gefahrstoffe. Arbeitsplatzgrenzwerte*. Bundesarbeitsblatt 12, Berlin 2006.

Carter, H.; Bégin, P.; Grattan, D.: *Migrations of volatile compounds through stacked sheets of paper during accelerated ageing. Part I: acid migration at 90°C*. Restaurator 21 (2000): 77–84.

Cassar, M.; Blades, N.; Oreszczyn, T.: *Air pollution levels in air-conditioned and naturally ventilated museums: a pilot study*. In: ICOM Committee for conservation; 12th Triennial Meeting, Lyon (1999): 31–37.

Chiavari, C.; Martini, C.; Prandstraller, D.; Niklasson, Johansson, L.-G., Svensson, J.-E., Åslund, A., Bergsten, C. J.: *Atmospheric corrosion of historical organ pipes*. Corrosion Science 50 (2008): 2444–2455.

Clausen, P.A.; Wolkow, P.; Holst, E.; Nielsen, P.A.: *Long term emission of volatile organic compounds from waterborne paints – methods of comparison*. Indoor Air 1 (1991): 562–576.

Dahlin, E. (Hrsg.) *PROPAIN – improved protection of paintings during exhibition, storage and transit*. Final Activity Report 2010.

Damm, R.: *Übertragung von Alkalinität durch Kontakt mit Calciumcarbonat gefüllten Hüllpapieren*. In: Banik, G., Brückle, I., Wächter, W. (Hrsg.): Schriftenreihe in Zusammenarbeit mit der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste Stuttgart, Studiengang Restaurierung und Konservierung von Graphik, Archiv- und Bibliotheksgut und Preservation Academy GmbH; Band 1; BWV-Berliner Wissenschaftsverlag, Berlin 2005.

Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) (Hrsg.): *The MAK-Collection*. <http://online-library.wiley.com/book/10.1002/3527600418/topics> (Stand 08.10.2014).

Dietz, G. J.: *Die Zeichentechnik Matthias Grünewalds. Untersuchungen am Bestand des Kupferstichkabinetts Berlin*. In: Banik, G. und Schaible, V. (Hrsg.): Weiße Reihe des Instituts für Museumskunde an der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste Stuttgart, Anton Siegl Verlag, München 2007.

DIN 53124: *Papier, Pappe und Zellstoff – Bestimmung des pH-Wertes in wässrigen Extrakten*. Beuth Verlag, Berlin 1998.

DIN ISO 16245: *Information und Dokumentation – Schachteln, Archivmappen und andere Umhüllungen aus zellulosehaltigem Material für die Lagerung von Schrift- und Druckgut aus Papier und Pergament*. Beuth Verlag, Berlin 2012.

DIN EN ISO 16000–3: *Innenraumlufiverunreinigungen – Teil 3: Messen von Formaldehyd und anderen Carbonylverbindungen in der Innenraumluft und in Prüfkammern – Probenahme mit einer Pumpe*. Beuth Verlag, Berlin 2013.

DIN EN ISO 16000–6: *Innenraumlufiverunreinigungen – Teil 6 Bestimmung von VOCs in der Innenraumluft und in Prüfkammern – Probenahme auf Tenax TA, thermische Desorption und Gaschromatographie/MSD bzw. FID*. Beuth Verlag, Berlin 2012.

DIN EN ISO 16000–7: *Innenraumlufiverunreinigungen – Teil 7: Probenahmestrategie für die Bestimmung luftgetragener Asbestfaserkonzentrationen*. Beuth Verlag, Berlin 2007.

DIN EN ISO 16000–8: *Innenraumlufiverunreinigungen – Teil 8: Bestimmung des lokalen Alters der Luft in einem Gebäude zur Charakterisierung der Lüftungsbedingungen*. Beuth Verlag, Berlin 2008.

DIN EN ISO 16000–9: *Innenraumlufiverunreinigungen – Teil 9: Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen aus Bauprodukten und Einrichtungsgegenständen – Emissionsprüfzellenkammer-Verfahren*. Beuth Verlag, Berlin 2008.

DIN EN ISO 16000–10: *Innenraumlufiverunreinigungen – Teil 10: Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen aus Bauprodukten und Einrichtungsgegenstände – Emissionsprüfzellen-Verfahren*. Beuth Verlag, Berlin 2006.

DIN EN ISO 16000–11: *Innenraumlufiverunreinigungen – Teil 11: Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen aus Bauprodukten und Einrichtungsgegenständen – Probenahme, Lagerung der Proben und Vorbereitung der Prüfstücke*. Beuth Verlag, Berlin 2006.

DIN EN 717: *Holzwerkstoffe – Bestimmung der Formaldehydabgabe – Teil 1: Formaldehydabgabe nach der Prüfkammer-Methode*. Beuth Verlag, Berlin 2004.

DIN EN 779: *Partikel-Luftfilter für die allgemeine Raumlufitechnik – Bestimmung der Filterleistung*. Beuth Verlag, Berlin 2012.

Doering, T.: *Altes Papier – Neue Techniken. Zerstörungsfreie Untersuchungen von Papier mit Festphasenmikroextraktion (SPME)*. In: Banik, G., Brückle, I., Wächter, W. (Hrsg.): *Schriftenreihe in Zusammenarbeit mit der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste Stuttgart, Studiengang Restaurierung und Konservierung von Graphik, Archiv- und Bibliotheksgut und Preservation Academy GmbH; Band 3; BWV-Berliner Wissenschaftsverlag, Berlin 2007.*

Dremetsika, A.; V. Siskos P. A.; Bakeas E. B.: *Determination of formic and acetic acid in the interior atmosphere of display cases in cabinets in Athens Museums*. *Indoor and Built Environment* 14 (2005): 51–58.

Dupont A.-L.; Tétreault, J.: *Cellulose degradation in an acetic acid environment*. Studies in Conservation, International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, 45 (2000): 201–210.

Dupont, A.-L.; Egasse, C.; Morin, A.; Vasseur, F.: *Comprehensive characterization of cellulose- and lignocellulose degradation products in aged papers: Capillary zone electrophoresis of low-molar mass organic acids, carbohydrates, and aromatic lignin derivatives*. Carbohydrate Polymers 68 (2007): 1–16.

Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R.: *Pigment compendium: a dictionary of historical pigments*. Elsevier, Oxford 2008.

Ebringerová, A.: *Structural diversity and application potential of hemicelluloses*. In: Fischer, K.; Heinze, T. (Hrsg.): Hemicelluloses Macromolecular Symposia, Wiley-VCH Weinheim, 232 (2006): 1–12.

Emsley, A.M.; Stephens, G.C.: *Kinetics and mechanisms of the low temperature degradation of cellulose*. Cellulose 1 (1994): 26–56.

Erhardt, D.; Mecklenburg, M.F.: *Accelerated vs. natural aging: effect of aging conditions on the aging process of cellulose*. In: Vandiver, P.B.; Druzik, J.R.; Galvaán Madrid, J.L.; Freestone, I.C.; Wheeler, G.S (Hrsg.): Materials Issues in Art and Archaeology IV. Materials Research Society, New York (1995): 247–270.

Falbe, J.; Regitz, M. (Hrsg.): *Römpp Lexikon Chemie*. 10. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1996–1999.

Falbe, J.; Regitz, M. (Hrsg.): *Römpp Lexikon Umwelt*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1993.

Farmer, R.H.: *Chemistry in the utilization of wood*. Pergamon Press, Oxford 1967.

Fassina, V.: *CENTC346 – Conservation of cultural heritage*. In: Indoor Air Quality, 10th International Conference, Book of Abstracts, London (2012): 61ff.

Fenech, A.; Strlič, M.; Kralj Cigić, I.; Levart, A.; Gibson, L.T.; De Bruin, G.; Ntanos, K.; Kolar, J.; Cassar, M.: *Volatile aldehydes in libraries and archives*. Atmospheric Environment 44 (2010): 2067–2073.

Fengel, D.; Wengener, G.: *Wood: chemistry, ultrastructure, reaction*. Walter De Gruyter, Berlin 1989.

Gibson, L.T.; Kerr, W.J.; Nordon, A.; Reglinski, J.; Robertson, C.; Turnbull, L.; Watt, C.M.; Cheung, A.; Johnstone, W.: *On-site determination of formaldehyde: a low cost measurement device for museum environments*. Analytica Chimica Acta 623 (2008): 109–116.

Gibson, L.T.; Watt, C. M.: *Acetic and formic acids emitted from wood samples and their effect on selected materials in museum environments*. Corrosion Science, 52, 1 (2010): 172–178.

Godish, T.: *Indoor air pollution control*. Lewis Publishers, Chelsea 1989.

Grattan, D.: *Indoor air quality in heritage and historic environments: Standards and guidelines*. In: : Camuffo, D.; Degryny, C.; Gibson, L.; Griesser, M.; Grzywacz, C.; Ryhl-Svendsen, M.; Schieweck, A.; Strlic, M.; Tétreault, J. (Hrsg.): *Indoor Air Quality, 10th International Conference, Book of Abstracts*, London (2012): 56ff.

Green, L.R., Thickett, D.: *Testing material for use in the storage and display of antiquities – a revised methodology*. *Studies in Conservation* 40 (1995): 145–152.

Grzywacz, C. M.: *Monitoring for gaseous pollutants in museum environments*. In: The Getty Conservation Institute (Hrsg.): *Tools for Conservation*, Los Angeles 2006.

Grzywacz, C.M.; Tennent, N.H.: *Pollution monitoring in storage and display cabinets; carbonyl pollutant levels in relation to artefact deterioration*. In: Roy, A.; Smith, P. (Hrsg.): *Preventive conservation in practice, theory and research*. International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works (1994): 164–170.

Hatchfield, P. B.: *Pollutants in the museum environment. Practical strategies for problem solving. Design, exhibition and Storage*. Archetype Publications Ltd., London 2002.

Havermans, J.B.G.A.: *Environmental influences on the deterioration of paper*. Promotion, Technische Universiteit Delft, Barjesteh. Meeuwes & Co; Rotterdam 1995.

Havermans, J.B.G.A.: *Effects of air pollutants on the accelerated ageing of cellulose-based materials*. *Restaurator* 16 (1995): 209–233.

Havermans, J. B.G.A.; de Feber, M. A.P.C: *Emission of volatile organic compounds from paper objects affected with iron-gall ink corrosion*. In: ICOM Committee for conservation; 12th Triennial Meeting, Lyon (1999): 513–516.

Havermans, J.B.G.A: *Ageing behavior of encapsulated paper*. *Restaurator* 20 (1999): 108–115.

Held, L.; Burge, D.; Nishimura, D.: *The effects of acidic, alkaline, buffered and non-buffered enclosures on cyanotypes and blue prints*. *Topics in Photographic Preservation* 14 (2011): 237–249.

Hofenk de Graaff; J.H.; Roelofs, W.G.Th; Van Keulen, H.: *The effect of alkaline boxes and file folders on the accelerated ageing of paper by air pollution*. *Janus* 2 (1996): 103–109.

Hoffmann, H.; Plieninger, P.: *Bereitstellung einer Datenbank zum Vorkommen von flüchtigen organischen Verbindungen in der Raumluft*. In: Umweltbundesamt (Hrsg.): *WaBoLu-Hefte*, Berlin 2008.

Homburger, H.; Korbel, B.: *Architectural drawings on transparent paper. Modifications of conservation treatments*. *AIC, The Book and Paper Group Annual*, 18 (1999): 25–33.

Homburger, H., Berlin *Mündliche Mitteilung*, am 11.10.2010.

Horn, W.; Jann, O.; Kasche, J.; Bitter, F.; Müller, D.; Müller B.: *Umwelt- und Gesundheitsanforderungen an Bauprodukten – Ermittlung und Bewertung der VOC-Emissionen und geruchlichen Belastungen*. Umweltbundesamt (Hrsg.), Texte 16/07, Berlin 2007.

Hulpke, H. (Hrsg.): *Römpp Lexikon Umwelt*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1993.

Image Permanence Institute (Hrsg.): *AD-Strips*. <https://www.imagepermanenceinstitute.org/imaging/ad-strips> (Stand 02.07.2013).

Jarell, T.D.: *Deterioration of book and record papers*. Technical Bulletin of the U.S. Department of Agriculture 541 (1936): 1–20.

Jeong, M.-J.; Dupont, A.-L.: *Degradation of cellulose at the wet-dry interface – study of the depolymerization*. Cellulose 19 (2012): 1135–1147.

Jürgens, D., Staatliche Museen zu Berlin, Klimatechnik: *Mündliche Mitteilung (Telefonat)*, am 15.03.2010.

Jürgens, M., Rijksmuseum Amsterdam, Niederlande: *Vortrag anlässlich des Symposiums: Step into Liquid, Fine Art Ink-Jet Printmaking – der Tintenstrahldruck als künstlerisches Medium*, am 04.05.2013.

Jung, B.; Roffael, E.: *Über die Acidität einheimischer Holzarten*. Holz als Roh- und Werkstoff 60 (2001): 154.

Kejser, U.; Vest, M.; Vinther Hansen, B.; Bruun, C.: *Practical usage of standards and guidelines for indoor air quality conservation*. In: Camuffo, D.; Degryny, C.; Gibson, L.; Griesser, M.; Grzywacz, C.; Ryhl-Svendsen, M.; Schieweck, A.; Strlic, M.; Tétreault, J. (Hrsg.): *Indoor Air Quality, 10th International Conference, Book of Abstracts*, London (2012): 13.

Kelly, G.B.; Williams, J.C.; Mendenhall, G.D.; Ogle, C.A.: *The use of chemiluminescence in the study of paper permanence*. In: Eby, R.K. (Hrsg.): *Durability of Macromolecular Materials*; ACS Symposium Series 95, American Chemical Society, Washington DC (1979): 117–125.

Kimberly, A.E.; Emley, A.L.: *A study of the deterioration of book papers in libraries*. Miscellaneous publications, United States Bureau of Standards; 140 (1933): 1–7.

Kimberly, A.E.: *Deteriorative effect of sulphur dioxide upon paper in an atmosphere of constant humidity and temperature*. Bureau of Standards Journal of research 8 (1932): 159–171.

Klemm, D.; Philipp, B.; Heinze, T.; Heinze, U.; Wagenknecht, W.: *Comprehensive cellulose chemistry. Volume 1: fundamentals and analytical methods*. Wiley–VCH, Weinheim 1998.

Klemm, D.; Schmauder, H.-P.; Heinze, T.: *Cellulose*. In: Steinbüchel, A.; De Baets, S.; Vandamme, E. (Hrsg.): *Biopolymers: biology, chemistry, biotechnology, applications*, 6. Polysaccharides II; Wiley-VCH; Weinheim 2002.

Klug Conservation (Hrsg.): *Broschüre zum Emissionsfreien Stärkekleber*. über <http://www.klug-conservation.de/Aktuell/2013/Erfolgreiche-Messe-EXPONATEC-2013> (Stand: 18.12.2013).

Knudsen, H. N.; Kjaer, U.D.; Nielsen, P.A.; Wolkoff, P.: *Sensory and chemical characterization of VOC emissions from building products: impact of concentration and air velocity*. *Atmospheric Environment* 22 (1999): 1217–1230.

Kočar, D.; Strlič, M.; Kolar, J.; Pihlar, B.: *A new method for determination of hydroperoxides in cellulose*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 374 (2002): 1218–1222.

Kolar, J.: *Mechanism of autooxidative degradation of cellulose*. *Restaurator* 18 (1997): 163–176.

Kolbe, G.: *Die Rolle der Gelatine in der historischen Papiererzeugung und ihre Funktion in Bezug auf die Alterungsbeständigkeit von Papier*. In: Banik, G. (Hrsg.): *Bestandserhaltung – Werkstoffe – Technologie*; Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart, Studiengang Restaurierung und Konservierung von Graphik, Archiv- und Bibliotheksgut; Eigenverlag, Stuttgart (2000): 14–16.

Kolbe, G.: *Gelatine – Eigenschaften und Auswahlkriterien in der Papierrestaurierung*. *PapierRestaurierung* 2 (2001): 41–56.

Kontozova, V.; Deutsch, F.; Godoi, R.; Godoi, A.F.; Joos, P.; Van Grieken, R.: *Characterization of air pollutants in museum showcases*. In: Van Grieken, R.; Janssens, K.; Van't Dack, L.; Meersman, G. (Hrsg.): *Proceedings of the 7th International Conference on Non-Destructive Testing and Microanalysis for the diagnostics and conservation of the cultural and environmental heritage*; Antwerpen (2002): 1–8.

Kosek, J. M.; Jacobs, D.: *What happens to enclosed paper?* In: Rayner, J.; Kosek, J.M.; Christensen, B. (Hrsg.): *Art on Paper. Mounting and Housing*. Archetype Publications, London (2005): 29–37.

Kralj Cigić, I.; Strlič, M.; de Bruin, G.; Kolar, J.; Steemers, T.: *VOCs in paper-based heritage collections – source of information or risk?* In: *Final conference of the COST action D 42 – impact of the indoor environment on the preservation of our moveable cultural heritage*. Dublin (2010): 63–65.

Krill, J.: *English Artists' Paper – Renaissance to Regency*. Oak Knoll Press; New Castle/Winterthur 2002.

Kühne, H.: *Farbmaterialien. Pigmente und Bindemittel*. In: Kühn, H.; Roosen-Runge, H.; Straub, R.E.; Koller, M. (Hrsg.): *Reclams Handbuch der künstlerischen Techniken*, Bd. 1; 2. Auflage; Phillip Reclam jun. GmbH & Co.; Stuttgart 1988.

Kühner, M.; Lang, P.: *Füllstoffe – Wissensfolder 4*. http://www.klug-conservation.com/medien/Wissen/Wissens_Folder/klug_wissen_04_deu.pdf (Stand 09.04.2013).

Lattuati-Derieux, A.; Bonnassies-Termes, S.; Lavédrine, B.: *Identification of volatile organic compounds emitted by a naturally aged book using solid-phase microextraction/ gas chromatography/ mass spectrometry*. *Journal of Chromatography A* 1026 (2004): 9–18.

Lee, L.R., Thickett, D.: *Selection of materials for the storage or display of museum objects*. British Museum Occasional Paper 111, British Museum Press, London (1996): 24–26.

Library of Congress Preservation Directorate (Hrsg.): *Specification for polyester: poly(ethylene-terephthalate). One side sealed folders, seal on long side*. Specification No. 500–511–09. http://www.loc.gov/preservation/resources/specifications/specs/500-511_09.pdf (Stand 02.07.2013)

Łojewski, T.; Sawoszczuk, T.; Marek Łagan, J.; Zięba, K.; Barański, A.; Łojewska, J.: *Furfural as a marker of cellulose degradation. A quantitative approach*. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* (2010): 873–884.

López-Aparicio, S.; Stankiewicz, J.; Grøntoft, T.; Smolík, J.: *Indoor air quality assessment in the baroque hall of the National Library, Prague*. In: Final conference of the COST action D 42 – impact of the indoor environment on the preservation of our moveable cultural heritage. Dublin (2010): 43–46.

López-Aparicio, S.; Grøntoft, T.; Dahlin, E.: *Air quality assessment in cultural heritage institutions using EWO dosimeters*. *e-preservation science* 7 (2010): 96–101.

López-Aparicio, S.; Grøntoft, T.; Odlyha, M.; Dahlin, E.; Mottner, P.; Thickett, D.; Rhyll-Svendsen, M.; Schmidbauer, N.; Scharff, M.: *Measurement of organic and inorganic pollutants in microclimate frames for paintings*. *e-preservation science* 7 (2010): 53–70.

MEMORI: Measurement, Effect Assessment and Mitigation of Pollutant Impact on Movable Cultural Assets. Innovative Research for Market Transfer. *Homepage des EU-Forschungsprojekts*. <http://www.memori-project.eu/> (Stand 03.12.2013).

Menzel, K. Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart, Otto-Graf-Institut, *Mündliche Mitteilung*, am 08.11.2010.

Michalski, S.: *Leakage prediction for buildings, cases, bags and bottles*. *Studies in conservation* 39 (1994): 169–186.

Michalski, S.: *Double the life for each five-degree drop, more than double the life for each halving of relative humidity*. In: Vontobel, R. (Hrsg.): *ICOM-CC Preprints of the 13th Triennial Meeting*. James & James, London (2002): 66–72.

Munroe, S.N.: *Polyester Encapsulation*. *Conserve O Gram* 13 (1993): 1–4.

Naumer, H.; Heller, W.: *Untersuchungsmethoden in der Chemie. Einführung in die moderne Analytik*. 2. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1997.

Nentwig, J.: *Kunststofffolien. Herstellung – Eigenschaften – Anwendung*. München: Carl Hanser Verlag 2006.

Nguyen, T.P.; Le Bourg, E.; Bouvet, S.; Rottier, V.: *Optimisation of the quality control of cellulosic materials used for the conservation and storage of paper-based cultural heritage, based on the emissions of volatiles*. ICOM-CC 2011, Lisbon (2011): 1–9.

Nguyen, T.-P.; Dubus, M.; Saheb, M.; Merynat, S.: *Étude de la qualité de l'air dans les magasins de la Bibliothèque nationale de France: premier résultats*. Support/Tracé 6 (2006): 48–57.

Nicholson, C; O'Loughlin, E.: *The use of A-D strips for screening conservation and exhibit materials*. AIC. The Book and Paper Group Annual 15 (1996): 83–85.

Niklasson, A., Langer, S., Pointet, K., Rosell, L., Bergsten, C.J., Johansson, L.-G., Svensson, J.-E.: *Air pollutant concentrations and atmospheric corrosion of organ pipes in european church environments*. Studies in Conservation, 53 (2008): 24–40.

Nishimura, D., Image Permanence Institute, Rochester, USA: *Persönliche Mitteilung (Email)*, am 18.05.2011.

Northeast Document Conservation Center (Hrsg.): *Preservation leaflets: conservation treatment for works of art and unbound artifacts on paper. Polyester film encapsulation*. <http://www.nedcc.org/free-resources/preservation-leaflets/7.-conservation-procedures/7.5-conservation-treatment-for-works-of-art-and-unbound-artifacts-on-paper> (Stand 02.01.2014).

Northeast Document Conservation Center (Hrsg.): *Preservation leaflets: storage solutions for oversized paper artefacts*. <http://www.nedcc.org/free-resources/preservation-leaflets/4.-storage-and-handling/4.9-storage-solutions-for-oversized-paper-artifacts> (Stand 02.07.2013).

Oddy, W.A.: *An unsuspected danger in display*. Museum Journal 73 (1973): 27–28.

Ohlmeyer, M.; Makowski, M.; Schöler, H.; Hasch, J.; Fried, H.: *Entwicklung von Konzepten zur Reduzierung von VOC-Emissionen aus Holz und Holzwerkstoffen unter Berücksichtigung des Herstellungsprozesses*. Arbeitsbericht des Instituts für Holztechnologie und Holzbiologie Nr. 2008/1, Johann Heinrich von Thünen-Institut, Hamburg 2008.

Padfield, T.; Erhardt, D.; Hopwood, W.: *Trouble in store*. In: Brommelle, N. S.; and Thomson, G. (Hrsg.): *Science and technology in the service of conservation: preprints of the contributions to the Washington congress*. International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, London (1982): 1–19.

PAS (publically available standard) 198:2012: *Specification for managing environmental conditions for cultural collections*. British Standards Institution (BSI) 2012.

Pedersoli, L. Junior; Ligterink, F. J.; von Bommel, M.: *Non-destructive determination of acetic acid and furfural in books by solid-phase micro-extraction (SPME) and gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS)*. Restaurator 32 (2011): 30–52.

Petroski, H.: *Der Bleistift*. Birkhäuser, Berlin 1995.

Pignatti, G.: *Boxes for the housing and protection of books: observations on their history and development*. E-conservation 23, 2012.

Piringer, O. G: *Verpackungen für Lebensmittel, Eignung, Wechselwirkungen, Sicherheit*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft 1993.

Podany, J.: *Informed choices*. In: Camuffo, D.; Degryny, C.; Gibson, L.; Griesser, M.; Grzywacz, C.; Ryhl-Svendsen, M.; Schieweck, A.; Strlic, M.; Tétreault, J. (Hrsg.): *Indoor Air Quality, 10th International Conference, Book of Abstracts*, London (2012): 64–67.

Potthast, A.: Universität für Bodenkultur Wien *Mündliche Mitteilung*, am 05.09 2014.

Price, L.O.: *Line, shade and shadow: The fabrication and preservation of architectural drawings*. Oak Knoll Press, New Castle (USA) 2010.

Priest, D. J.; Stanley, J.: *The ageing of paper containing chemithermomechanical pulp*. In: Monod, S. (Hrsg.): *Environnement et conservation de l'écrit, de l'image et du son Association pour la Recherche Scientifique sur les Arts Graphiques*. Paris (1994): 154–160.

Ramalho, O.; Dupont, A.L.; Egasse, C. Lattuati-Derieux, A.: *Emission rates of volatile organic compounds from paper*. e-Preservation Science 6 (2009): 53–59.

Reedy, C. L.; Corbett, R. A.; Burke, M.: *Electrochemical tests as alternatives to current methods for assessing effects of exhibition materials on metal artifacts source*. Studies in Conservation, 43 (1998): 183–196.

Ryhl-Svendsen, M.; Glastrup, J.: *Acetic acid and formic acid concentrations in the museum environment measured by SPME-GC-MS*. Atmospheric Environment 36 (2002): 3909–3916.

Ryhl-Svendsen, M.: *The micro-environment inside archival boxes. Part 2: Air Pollution*. In: Final conference of the COST action D 42 – impact of the indoor environment on the preservation of our moveable cultural heritage. Dublin (2010): 25–26.

Richter, A.: *Durability of purified wood fibers*. Industrial and Engineering Chemistry (1931): 371–380.

Robinet, L.; Thickett, D.: *A new methodology for accelerated corrosion testing*. Studies in Conservation, 48 (2003): 263–268.

Röhring, J.; Potthast, A.; Rosenau, T.; Lange, T.; Borgards, A.; Sixta, H.; et al.: *A novel method for the determination of carbonyl groups in cellulose by fluorescence labeling. 2. Validation and applications*. *Biomacromolecules* 3 (2002): 969–975.

Röhring, J.; Potthast, A.; Rosenau, T.; Lange, T.; Ebner, G.; Sixta, H.; et al.: *A novel method for the determination of carbonyl groups in cellulose by fluorescence labeling. 1. Method development*. *Biomacromolecules* 3 (2002): 959–968.

Scarbrick, R.: *Modern methods of plant analysis*. Springer Verlag, Berlin 1955.

Schallreuter, W. (Hrsg.): *Grimsehl Lehrbuch der Physik*. B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig 1957.

Scheirs, J.; Camino, G.; Avidano, M. Tumiatti, W.: *Origin of furanic compounds in thermal degradation of cellulose insulating paper*. *Journal of Applied Polymer Science*, 69 (1998): 2541–2547.

Schieweck, A.; Salthammer, T.: *Schadstoffe in Museen, Bibliotheken und Archiven*. Verlag Wolf-ram Schmidt, Braunschweig 2006.

Schieweck, A.; Markewitz, D.; Salthammer, T.: *Screening emission analysis of construction materials and evaluation of airborne pollutants in newly constructed display cases*. In: Padfield, T. and Borchersen, K. (Hrsg.): *Museum microclimates*, National Museum of Denmark (2007): 67–72.

Schieweck, A.; Lohrengel, B.; Siwinski, N.; Genning, C.; Salthammer, T.: *Organic and inorganic pollutants in storage rooms of the Lower Saxony State Museum Hanover, Germany*. *Atmospheric environment* 39 (2005): 6098–6108.

Schieweck, A.; Salthammer, T.: *Emissions from construction and decoration materials for museum showcases*. *Studies in conservation* 54 (2009): 218–235.

Schieweck, A.: *The application of adsorbent media for sustainable mitigation of organic pollutants*. In: Dahlin, E. (Hrsg.): *Norwegian Institute for Air Research -NILU: Cultural Heritage Preservation. EWCHP 2012, 2nd European Workshop on Cultural Heritage Preservation: Proceedings*; Kjeller (2012): 164–169.

Schieweck, A.: Vortrag anlässlich des Symposiums: *Schadstoffe in Museen*, Forschungsallianz Kulturerbe, Dresden am 02.07.2014.

Shahani, C. J.: *Accelerated aging of paper: can it really foretell the permanence of paper*. *Preservation research and testing series*, No. 9503; Library of Congress, Preservation Directorate, Washington (1995): 1–18.

Shahani C. J.; Harrison, G.: *Spontaneous formation of acids in the natural aging of paper*. In: Daniels, V.; Donithorne, A.; Smith, P. (Hrsg.): *Works of art on paper, books, documents and photographs, techniques and conservation; Contributions to the Baltimore Congress*, Baltimore (2002): 189–192.

Simon S.; Schwerdtfeger, S.: *Untersuchungsbericht 24_031510 2009*. Rathgen-Forschungslabor der Staatlichen Museen zu Berlin, Stiftung Preußischer Kulturbesitz, Berlin 2009.

Souguir, Z.; Dupont, A.-L.: *Formation of brown lines in paper: characterization of cellulose degradation at the wet-dry interface*. *Biomacromolecules* 9 (2008): 2546–2552.

Statistisches Bundesamt (Hrsg.): *Nachhaltige Entwicklung in Deutschland. Indikatorenbericht*. Statistisches Bundesamt, Wiesbaden 2012.

Stephens, C.H.; Whitmore, P.M.; Morris, H.; Smith, T.: *Assessing the risk of alkaline damage during deacidification of oxidized paper*. *JAIC* 48 (2009): 235–249.

Strlič, M.; Kralj Cigić, I.; Mozir, A.; De Bruin, G.; Kolar, J.; Cassar, M.: *The effect of volatile organic compounds and hypoxia on paper degradation*. *Polymer degradation and stability* 96 (2011): 608–615.

Strlič, M.; Kralj Cigić, I.; Mozir, A.; De Bruin, G.; Kolar, J.; Cassar, M.: *Test for compatibility with organic heritage materials – a proposed procedure*. *e-Preservation Science*, 7 (2010): 78–86.

Strlič, M.; Menart, E.; Kralj Cigić, I.; Kolar, J.; De Bruin, G.; Cassar, M.: *Emission of reactive oxygen species during degradation of iron gall ink*. *Polymer Degradation and Stability* 95 (2010): 66–71.

TAPPI T529: *Surface pH measurement of paper standard*. Technical Association of the Pulp and Paper Industry.

Taylor, T. O.: *The use and identification of plastic packaging films for conservation*. *The Book and Paper Group Annual* 4 (1985): 98–107.

Taylor, T. O.: *Not all Mylar is archival*. *The Abbey Newsletter* 13 (1989): 81.

Tello, H., Staatliche Museen zu Berlin, Ethnologisches Museum: *Mündliche Mitteilung*, am 19.08 2013.

Tennent, N.H.; Baird, T.: *The deterioration of mollusca collections: identification of shell efflorescence*. *Studies in Conservation*, 30 (1985): 73–85.

Tétreault, J.: *Airborne pollutants in museums, galleries, and archives: risk assessment, control strategies and preservation management*. Canadian Conservation Institute Publications, Ottawa 2003.

Tétreault, J.: *Display materials: the good, the bad and the ugly*. In: Sage, J. (Hrsg.) *Proceedings of the Conference of the Scottish Society for Conservation and Restoration: Exhibitions and Conservation*, Edinburgh (1994): 79–87.

Tétreault, J., Dupont, A.-L.; Begin, P., Paris, S.: *The impact of volatile compounds released by paper on cellulose degradation in ambient hygrothermal conditions*. Polymer Degradation and Stability 98 (2013): 1827–1837.

Thickett, D.; Brimblecombe, P.; Grøntoft T.: *Pollution standards in conservation and achieving them without mechanical ventilation*. In: Havermans, J.; Dupont, A.-L.; Rabin, I.; Ryhl-Svendsen, M.; Thickett, D. (Hrsg.): Final conference of the COST action D 42 – impact of the indoor environment on the preservation of our moveable cultural heritage. Dublin (2010): 14–20.

Thickett, D.; Lee, L.R.: *Selection of materials for the storage or display of museum objects*. British Museum Occasional Paper 111 (aktualisierte Ausgabe), British Museum Press, London 2004.

Thickett, D.; Short-Traxler, K.: *Practical Application of Sorbents*. In: Mardikian, P. et al. (Hrsg.) METAL 2010. Proceedings of the interim meeting of ICOM-CC metal working group, Charleston (2011): 414–420.

Tichenor, B.A.: *Characterization material sources and sinks – current approaches*. Annals of the New York Academy of Sciences 641 (1992): 63–78.

Timár-Balaszky, Á.: *Structure and deterioration of proteins - leather, parchment and protein binding media*. In: Krist, G., Banik, G. (Hrsg.): Handout of the ICCROM Paper Conservation Course, Vol. 1, Rom (1995): 47–79.

Umweltbundesamt: *Trend der Luftschadstoffemissionen*. <http://www.umweltbundesamt.de/themen/luft/emissionen-von-luftschadstoffen/trend-der-luftschadstoff-emissionen> (Stand: 05.12.2013).

Velensek, N.: *Untersuchung von Schadstoffausgasungen aus Materialien des Schinkelbestandes am Kupferstichkabinett Berlin*. Semesterarbeit an der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste, Studiengang Restaurierung und Konservierung von Graphik, Archiv- und Bibliotheksgut, Stuttgart 2010, unveröffentlicht.

Volland, G., Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart, Otto-Graf-Institut: *Mündliche Mitteilung*, am 08.11.2010.

Volland, G., Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart, Otto-Graf-Institut: *Mündliche Mitteilung*, am 04.10.2011.

Volland, G.: *Untersuchungen zu potentiellen Luftschadstoffen in der Innenluft und der Luft von Lagerschränken des Depots des Kupferstichkabinetts (Schinkel-Museum Berlin) sowie zur Identifizierung und Wirkung der Quellen luftgetragener Schadstoffe*. Forschungsbericht 902 1158 000; Stuttgart 2012, unveröffentlicht.

Weber, ?: *Bericht der Abtheilung für Manufakturen und Handel, über die Verhältnisse der Papierfabrikation im Preußischen Staate*. In: Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes in Preußen. Vierter Jahrgang, Duncker und Humboldt, Berlin 1825.

- Wegele, Klug Conservation, Immenstadt: *Mündliche Mitteilung*, am 04.10.2011.
- Wegele, Klug Conservation, Immenstadt: *Mündliche Mitteilung*, am 23.10.2012.
- Weiß, W.: *Zeittafel zur Papiergeschichte*. VEB Fachbuchverlag, Leipzig 1983.
- Weschler, C.J.; Shields, H.; Naik, D.: *Indoor ozone exposures*. Journal of the Air and Waste Management Association 39 (1989): 1562–1568.
- Whitmore, P.M.; Cass, G.R.; Druzik, J.R.: *The ozone fading of traditional natural organic colorants on paper*. Journal of the American Institute for Conservation 26 (1987): 45–58.
- Whitmore, P.M.; Cass, G.R.: *The fading of artists' colorants by exposure to atmospheric nitrogen dioxide*. Studies in Conservation, 34 (1989): 85–97.
- WHO: *Indoor air quality: organic pollutants. Euro reports and studies 11*. World Health Organization. Copenhagen 1989.
- Wiegand, R.: *Research into the design, testing, and practical application of a secondary protective housing system for daguerreotypes*. Rochester, George Eastman House 2005.
- Wilson, W.K.: *Environmental guidelines for the storage of paper records*. Technical Report. The National Information Standards Organization, NISO Press, Bethesda (1995): 13.
- Wolkoff, P.; Nielsen, P.A.: *How to evaluate VOC emissions from building products? A perspective*. Proceedings of Healthy Buildings /IAQ 1997, Washington 3 (1997): 491–496.
- Zou, X.; Gurnagul, N.; Uesaka, T. Bouchard, J.: *Accelerated aging of papers of pure cellulose: mechanism of cellulose degradation and paper embrittlement*. Polymer Degradation and Stability 43 (1994): 393–402.
- Zou, X.; Uesaka T.; Gurnagul N.: *Prediction of paper permanence by accelerated aging – part 1. Kinetic analysis of the aging process*. Cellulose 3 (1996): 243–267.

Abkürzungsverzeichnis

ac/h	air changes per hour (Luftwechsel pro Stunde)
AER	Air exchange rate (Luftwechselrate)
AgBB	Ausschuss zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten
AGW	Arbeitsplatzgrenzwert
CCOA	Carbazol-9-carbonyl-oxy-amin
Cps	Counts per second
DIN ISO	Deutsche Industrie Norm; international standard organisation (internationale Organisation für Normung)
DNPB	2,4-Dinitrophenylhydrazin
DP	Degree of Polymerization (Polymerisationsgrad)
GCC	Ground Calcium Carbonate = Natürlich vorkommendes Calciumcarbonat
GC/MS	Gaschromatographie/ Massenspektrometrie
HPLC	High performance liquid chromatography (Hochleistungsflüssigchromatographie)
Kp/a	Verteilungskoeffizienten Papier/ Luft
eV	Elektronen Volt (Energie)
LOAED	Lowest observable adverse effect dose
LOAEL	Lowest observable adverse effect level
MW	Mittelwert
m	Masse
NOAEL	No observable adverse effect level
NMR	Nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR-Spektroskopie)
TAPPI	Technical Association of the Pulp and Paper Industry
P	Percentil
PET	Polyethylenterephthalat
pK _s	Säurekonstante
pK _B	Basenkonstante
ppm	Parts per million
rF	Relative Feuchte
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
PCC	Precipitated Calcium Carbonate = Synthetisches Calciumcarbonat
RW I	Richtwert I (Vorsorgerichtwert)
RW II	Richtwert II
S-HS	Static headspace (statische Gasraumanalyse)
SVOC	Semi volatile organic compounds (schwerflüchtige organische Verbindungen)
TD	Thermodesorption
TVOC	Total volatile organic compounds (Gesamtheit aller erfassbaren, flüchtigen organischen Verbindungen)
V	Volumen
VOC	volatile organic compounds (flüchtige organische Verbindungen)
WHO	world health organization (Weltgesundheitsorganisation)
XRD	X-ray diffraction (Röntgendiffraktometrie)

Abbildungsnachweis

Abb. 1-3: Antje Potthast, Universität für Bodenkultur Wien, Abteilung für Chemie nachwachsender Rohstoffe

Abb. 4: Daten: Klemm et al. (2002), entnommen aus Brückle (2011)

Abb. 5: Umweltbundesamt, <http://www.umweltbundesamt.de/themen/luft/emissionen-von-luftschadstoffen/trend-der-luftschadstoff-emissionen>

Abb. 6–10: Ohlmeyer et al. (2008): 22

Abb. 11–12, 14–18, 20–23, 25, 27–30, 33–36, 38–41, 48, 68–69, 77–81, 86, 88–91, 93–117: Autorin, Kupferstichkabinett, Staatliche Museen zu Berlin

Abb. 13, 19: Kupferstichkabinett, Staatliche Museen zu Berlin, Aufnahme: Mikrounivers

Abb. 24: Timár-Balászy (1995): 51

Abb. 26: Eva Hummert, Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart, Gerhard Banik, Wien

Abb. 31: Irene Brückle, Staatliche Akademie der Bildenden Künste, Stuttgart

Abb. 32: Jessica Sandrock, Deutsche Kinemathek, Berlin

Abb. 37: <https://maps.google.com/>

Abb. 42–45, 49–67, 70–72: Messwerte: Gerhard Volland Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart, Otto-Graf-Institut, Diagramm: Autorin, Kupferstichkabinett, Staatliche Museen zu Berlin

Abb. 46, 73–76: Manuel Becker Universität für Bodenkultur Wien, Abteilung für Chemie nachwachsender Rohstoffe

Abb. 47: Gerhard Volland, Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart, Otto-Graf-Institut

Abb. 82–85: Messwerte: Ute Henniges, Kyujin Ahn und Antje Potthast, Universität für Bodenkultur Wien, Abteilung für Chemie nachwachsender Rohstoffe

Abb. 87: <http://www.cielab.de/>

Abb. 92: Michalski (1994): 174

Herstellernachweis

Long Life for Art
Christoph Waller
Hauptstraße 47
D–79356 Eichstetten
www.cwaller.de

- AD-Strips

GMW Geräte, Materialien und Werkzeuge für
Papierrestauratoren
Gabi Kleindorfer
Aster Straße 9
D–84186 Vielsheim
www.gmw-gabikleindorfer.de

- Mylarfolie D
- Silikonisierte PET-Folien

Paul Hildebrandt AG – Zentrale
Lise-Meitner-Straße 1
24558 Henstedt-Ulzburg
www.hildebrandt.de

- Aluminiumverbundfolie Art. Nr. 212

KLUG-CONSERVATION
Zollstraße 2
87509 Immenstadt
www.klug-conservation.de

- Archivpapier, Art. 047/130
- Archivpapier, Art. 048/130
- Archivkarton, Art. 04813
- Wellkarton, Art. 021147
- Wellkarton, Art. 031148
- Wellkarton, Art. 021109
- Gestrichenes Papier, ohne Art. Nr.

Neschen AG
Hans-Neschen-Str. 1
31675 Bückeburg
www.neschen.de

- Filmoplast P 90, Art. Nr. 25454

Pütz Folien GmbH & Co. KG
Obere Waldstr. 26
D–65232 Taunusstein
www.puetz-folien.com

- PET-Folie Melinex OD
- Polyethylenfolie
- Cellophanfolie

VWR International GmbH
Hilpertstraße 20a
64295 Darmstadt
www.vwr.de

- Whatman Grade Nr. 1 Filterpapier
Art. 512–1008

Bürobedarf Thüringen
Head GmbH
Goethestraße 16
D-07806 Neustadt/ Orla
www.buero-bedarf-thueringen.de

- Océ Copy Paper 80, Art. 99840454

Anhang A: Ergebnisse der Untersuchungen der Immissionssituation¹⁰⁸

Tab. 38: Ergebnisse der Raumlufmessungen im Magazin des Kupferstichkabinetts (Mittelwerte aller durchgeführten Messungen). Farblich hinterlegt sind diejenigen VOCs, die in signifikanten Konzentrationen gemessen wurden, und die ein Risiko für Objekte auf Papier darstellen (vgl. Tab. 9).

Substanz	Konzentration in µg/m ³				
	VOCs I	VOCs II	VOCs III	Ald I	Ald II
Formaldehyd				25	25
Aceton	10	13	12	22	24
Acetaldehyd				8,9	9,2
Essigsäure	37	38	63	61	58
n-Butanol	< NWG	< NWG	3		
Toluol	5	3	5		
Mesityloxid	3	5	4		
n-Hexanal	2	2	< NWG	3,3	3,3
m,p-Xylol	2	7	< NWG		
Nonan	3	3	3		
alpha-Pinen	1	6	2		
Benzaldehyd	2	3	3	2	2
2,2,4,6,6-Pentamethylheptan	2	3	1		
Decan	6	2	2		
Octanal	2	2	2	< 2	< 2
2-Ethyl-1-hexanol	2	2	5		
Limonen	4	6	2		
Undecan	3	2	6		
n-Nonanal	7	6	3	2,2	< 2
Decamethylcyclopentasiloxan	2	3	2		
n-Decanal	4	5	< NWG	< 2	< 2
Tetradecan	1	2	< NWG		
Pentadecan	2	1	2		
Hexadecan	2	2	2		
Heptadecan	3	2	2		
Summe andere Iso-Alkane:	5	3	3		
Summe andere C3-Benzole:	3	1	5		
Summe andere C4-Benzole		1	1		
Summe andere Cycloalkane	1	8	1		
Summe VOCs (C6-C16):	101	15	123		

¹⁰⁸ Durchführung der instrumentellen Analytik: Gerhard Volland und Dagmar Hansen, Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart, Otto-Graf-Institut (OGI), sowie Fraunhofer Institut für Holzforschung Braunschweig, Wilhelm-Klauditz-Institut (WKI).

Tab. 39: Ergebnisse der Luftmessungen im leeren Magazinschrank (OGI 6) ohne Einlegeböden aus Buchenholz und ohne Objekte (Mittelwerte aller durchgeführten Messungen). Farblich hinterlegt sind diejenigen VOCs, die in signifikanten Konzentrationen gemessen wurden, und die ein Risiko für Objekte auf Papier darstellen (vgl. Tab. 9).

Substanz	Konzentration in µg/m ³				
	VOCs I	VOCs II	Ald I	Ald II	MW
Formaldehyd	–	–	119	117	118
Ethanol	< 1	3			
Aceton	15	17	32	33	
Acetaldehyd	–	–	22	23	
Methylacetat	13	14	–	–	
Essigsäure	1038	918	1670	1180	1200 +/- 330
n-Butanol	34	32			
Butansäure	< 2	< 2	6,8	< 2	–
Propionsäure	8	6	20	9,6	
Toluen	39	37			
Mesityloxid	4	4			
n-Hexanal	9	8	10	9,9	9
n-Butylacetat	2	2			
Furfural	6	5	7,1	7	6,5
Diacetonalkohol	1	2			
m,p-Xylol	2	2			
o-Xylol (m,p-Xylol)	2	1			
Nonan	3	3			
Alpha-Pinen	2	2			
Benzaldehyd	4	4	3,5	3,5	4
Hexansäure	1	< NWG	6,7	3,7	4
2,2,4,6,6-Pentamethylheptan	2	2			
Decan	5	5			
2-Ethyl-1-hexanol	2	2			
Limonen	4	4			
Undecan	2	2			
n-Nonanal	4	4	2	2,7	3
Decamethylcyclopentasiloxan	2	2			
n-Decanal	2	< NWG	< 2	< 2	< 2
Tetradecan	1	< NWG			
Pentadecan	2	2			
Hexadecan	2	2			
Heptadecan	3	2			
Octadecan	1	< NWG			
Diisobutylphthalat	< NWG	1			
Summe andere Iso-Alkane	< NWG	1			
Summe andere C3-Benzole:	5	5			
Summe andere Cycloalkane	2	3			
Summe VVOCs (< C6):	28	34	–	–	

Summe VOCs (C6–C16):	1190	1060	–	–	
Summe SVOCs (> C16):	4	3	–	–	

Tab. 40: Ergebnisse der Luftmessungen im mit den Einlegeböden aus Buchenholz befüllten Magazinschrank (OGI 6), ohne Objekte (Mittelwerte aller durchgeführten Messungen). Farblich hinterlegt sind diejenigen VOCs, die in signifikanten Konzentrationen gemessen wurden, und die ein Risiko für Objekte auf Papier darstellen (vgl. Tab. 9).

Substanz	Konzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$				
	VOC-I	VOC-II	Ald I	Ald II	MW
Formaldehyd			72	–	
Aceton	31	28	59	–	
Acetaldehyd			72		
Methylacetat	17	17			
2-Butanon (MEK)	8	7	5,3		
Essigsäure	4541	4844	5590	4600	4890 +/- 480
n-Butanol	29	28			
Propionsäure	45	44	61	40	50 +/- 9
Toluol	22	22			
Butansäure	8	12	8,3	7,5	9
Mesityloxid	5	5		–	
n-Hexanal	14	12			
n-Butylacetat	< NWG	2			
Furfural	21	19	20	–	20
Diacetonalkohol	3	3			
m,p-Xylol	3	6			
o-Xylol (m,p-Xylol)	2	3			
Nonan	10	9			
Alpha-Pinen	2	2			
Benzaldehyd	8	7	6,1	–	7
Hexansäure	3	4	7,8	5,4	5
Phenol	2	2			
2,2,4,6,6-Pentamethylheptan	2	< NWG			
Decan	19	17			
Octanal	4	4	2,3	–	3,5
2-Ethyl-1-hexanol	5	4			
Limonen	6	5			
Undecan	9	9			
n-Nonanal	9	10	4,7		8
Decamethylcyclopentasiloxan	3	2			
Naphthalin	1	1			
n-Decanal	< NWG	3	< 2	–	
Longifolen	1	< NWG			
Pentadecan	2	1			
Hexadecan	2	2			
Heptadecan	4	3			
Octadecan	2	1			
Summe andere Iso-Alkane:	30	29			
Summe andere C3-Benzole:	20	21			

Summe andere C4-Benzole:	7	8			
Summe andere Cycloalkane	9	8			
Summe VOCs (C6–C16):	4856	5155			

Tab. 41: Ergebnisse der Luftmessungen im mit den Einlegeböden aus Buchenholz und den Objekten befüllten Magazinschrank (OGI 6) (Mittelwerte aller durchgeführten Messungen). Farblich hinterlegt sind diejenigen VOCs, die in signifikanten Konzentrationen gemessen wurden, und die ein Risiko für Objekte auf Papier darstellen).

Substanz	Konzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$				
	VOC-I	VOC-II	Ald I	Ald II	MW
Iso-Pentan	3	< NWG			
Formaldehyd			37	38	37
Aceton	29	29	53	53	
Acetaldehyd			60	61	60
Methylacetat	15	16			
2-Butanon (MEK)	7	7	5,7	5,7	
Essigsäure	4883	5944	4270	3360	4615 +/- 1085
n-Butanol	24	20			
3-Methylhexan	8	< NWG			
Propionsäure	37	39	33	28	34 +/- 3
Methylcyclohexan	2	< NWG			
Toluol	31	27			
Butansäure	8	8	6,3	4,6	7
Mesityloxid	6	6			
n-Hexanal	14	12	12	12	12
n-Butylacetat	3	< NWG			
Hexamethylcyclotrisiloxan	< NWG	3			
Furfural	17	16	16	16	16
Diacetonalkohol	4	3			
m,p-Xylol	6	2			
o-Xylol	4	2			
Nonan	5	5			
Alpha-Pinen	3	1			
Benzaldehyd	7	6	5,1	5,1	6
Hexansäure	3	< NWG	6,3	5,3	
2,2,4,6,6-Pentamethylheptan	2				
Decan	8				
Octanal	6		2,3	2,3	
3-Caren	1	< NWG			
2-Ethyl-1-hexanol	4	3			
Limonen	4	4			
Undecan	4	3			
n-Nonanal	15	7	4,6	4,1	
Decamethylcyclopentasiloxan	2	2			
n-Decanal	7	2			
Tetradecan	1	1			
Pentadecan	2	2			
Hexadecan	2	2			
Heptadecan	4	4			

Octadecan	2	2			
Summe andere Iso-Alkane:	2	< NWG			
Summe andere C3-Benzole:	16	7			
Summe andere C4-Benzole:	4	< NWG			
Summe andere Cycloalkane	5	2			
Summe VOCs (C6–C16):	5157	6148			

Anhang B: Übersicht der per Gasraumanalyse-GC/MS ermittelten Komponenten¹⁰⁹

Pappe der historischen Zeichnungsmappen (ca. 1845)

R.T.	Compound Name	Match	R.T.	Compound Name	Match
1.5113	Propanal (CAS)	87	11.6097	Octane, 1-chloro (CAS)	94
1.7351	Pyrazolidine	96	11.7113	Ethanone, 1-phenyl- (CAS)	96
1.8216	Acetic Acid	99	11.7689	5-Azido-4-cyanoimidazole	91
2.3832	4-Acetylamidophenyl phenyl disulfone	100	11.7946	1-Octanol	97
3.5674	Pentoic acid	96	12.1443	2-Nonanone	91
3.9166	Hexanal (CAS)	92	12.1983	2-Hydroxy-1phenylhex-5-en-1-one	91
4.7723	2-Furancarboxaldehyd	96	12.2688	Heptanoic acid (CAS)	86
5.6307	2-Furanmethanol	94	12.3347	Nonanal (CAS)	96
6.5972	Pyridine, 2,6-dimethyl- (CAS)	97	15.4224	2(3H)-Furarone, dihydro-5-petyl- (CAS)	96
6.7419	2-Heptanone (CAS)	91	15.6988	Tetradecane (CAS)	89
7.0932	Heptanal	95	15.8059	Dodecanal (CAS)	89
9.5263	Ethane, isocyanato- (CAS)	100	15.86		
9.5606	1-Heptanol (CAS)	96	16.5191	1-Pentandecene (CAS)	92
9.7352	(S)-5-methyl.cyclohex-2-en-1-one	98	16.552	6-(4-Chloropheyl)-2,5,5-triphenyl-5,8-dihydro-6Hasetol [1,2-1][1,3]thiazolo [4,5-d]pyrimidine	90
10.0598	Ethanedioic acid, dibutyl ester (CAS)	99	16.5804	Pentadecane	87
10.1292	Furan, 2-pentyl-	92	17.3997	Hexadecane (CAS)	85
10.2785	Cyclohexanone, 2,6-dimethyl-	88	18.1695	Hexadecane, 2-methyl-	80
10.4105	Octanal (CAS)	98	11.0302	2-Hydroxy-4,6-dimethylpyrimidine-hydrochloride	92
10.5322	2,6-Dimethylcyclohexanone B	85	11.098	Cyclohexanone, 2,2,6-trimethyl-(CAS)	91
10.9957	1-Hexanol, 2-ethyl-	95	11.2005	3-isopropylcyclopentyl-2-enone	96

¹⁰⁹Durchführung der instrumentellen Analytik: Universität für Bodenkultur, Wien

18.4588	3-Phenyl-5-t-butylpyridazine	93	19.5939	Hexadecane	93
18.5147	2-[Tert-butyldimethylsilyloxy]-4,4-dimethyl-1,3-butadiene	92	19.637	Ethanone,2,2-dimethoxy-1,2-diphenyl-	90
18.9733	4-(5'-Nitro-2'-thienyl)-3-iodo-2-butanone	92			

Einschläge der historischen Zeichnungsmappen (Leinengewebe)

R.T.	Compound Name	Match
11.7645	4-Methylpyridazine	94
12.116	Phenol, 2-methoxy- (CAS)	95
12.1966	Benzoic acid, methyl ester (CAS)	93
12.3376	Nonanal (CAS)	97
12.4273	Bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol, 1,5,5-trimethylpentyl ester (CAS)	80
15.5241	Propanoic acid, 2-methyl-, 3-hydroxy-2,4,4-trimethylpentyl ester (CAS)	97
16.5824	Pentadecane	91
17.4612	Benzene,1,1'thiobis- (CAS)	97
19.6371	Ethanone,2,2-dimethoxy-1,2-diphenyl-	88

Archivkarton

R.T.	Compound Name	Match	R.T:	Compound Name	Match
1.7866	Propyl nitrite	99	12.2011	Benzoic acid, methyl ester (CAS)	98
2.0738	Butylalcohol-N	95	12.3366	Nonanal (CAS)	96
2.3341	Hydantoic acid	84	15.0646	2-Methoxy-4-methylphenol	80
2.3565	4-Acetylamidophenyl disulfone	100	15.861	2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyn-4,7-diol	84
4.7694	2-Furancarboxaldehyde (CAS)	98	16.7755	Methyl 4,4,7-trimethyl-4,7-dihydroindan-carboxylate	97
5.6054	2-Furanmethanol	92	17.3998	Hexadecane (CAS)	84
10.1204	Furan, 2-pentyl (CAS)	95	17.452	Pentan-1,3-dioldiisobutyrate,2,2,4-trimethyl-	91
10.3965	7,7-Bis(methylthio)-6-methyl-1(2-thienyl)-2,4,6-heptatrien-1-one	91	18.1687	3,5-dimethyl-2,3,4,5-tetrahydro-5H-cyclopentadiene	82
10.4121	Octanal (CAS)	96	18.2182	Pentadecane, 2,6,10,14-tetramethyl- (CAS)	89
10.8718	2-t-Butyl-2-chloro-3,3-dimethylbutanal	94	18.4617	1,3-Dimethyl-2(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3-cyclopentadiene	97
10.9934	1-Hexanol, 2-Ethyl-	93	18.5157	3-Phenyl-5-t-butylpyridazine	97
11.7077	Ethanone, 1-phenyl- (CAS)	96	19.595	Hexadecane (CAS)	91
12.1288	N,2-Dimethylcyclohexane-1,1-dicarboximide	94	19.6389	1,1,3,3,98-Tetramethoxy-1-phenyl-2-propanone	98
12.1773	Phenol, 2-methoxy- (CAS)	85			

Historischer Untersatzkarton

R.T.	Compound Name	Match	R.T:	Compound Name	Match
1.5114	Ethanol, 2-methoxy-, acetate (CAS)	92	11.7031	Ethanone,2,2-dihydroxy-1-phenyl-	95
1.7992	Acetic acid (CAS)	98	11.7378	Ethyl α -fluoro- α,α -bis(p-methylbenzoyl)acetate	94
2.3482	4-Acetylamidophenyl phenyl disulfone	100	11.79	1-Octanol (CAS)	93
3.1151	(Bromomethyl)acetylene	100	11.181541	Formaldehyde, methyl(2-propynyl)hydrazone	88
3.892	2,4 Pentadienal	94			
4.5231	3-Aminopyridine	88	11.9283	2-t-butyl-4,4-dimethyl-1-oxa-4-sila-2-boropane	80
4.7455	2-Furancarboxaldehyde (CAS)	98	11.9768	Benzene, methyl(1Methylethenl)- (CAS)	92
5.5747	2-Furanmethanol	96	12.0161	3-Ethylidene-4,4-dimethyl-5-methylenecyclopentene	95
6.5599	Pyridine, 2,6-dimethyl- (CAS)	96	12,1196	Phenol, 2-methoxy-	95
7.0791	Heptanal	97	12.1425	2-Nonanone (CAS)	93
7.4208	Ethanone, 1-(2-furanyl)- (CAS)	95	12.1928	N,N'-Dimethoxy-N-N'-dibenzoylhydrazine	98
9.0413	2-Heptanone, 6-methyl- (CAS)	86	12.2514	Undecane (CAS)	91
9.3018	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl- (CAS)	96	12.332	Nonanal	97
9.545	1- Heptanol (CAS)	98	12.3979	Hexanoic acid (CAS)	93
10.0218	6-Methyl-5-hepten-2-one	91	12.5096	n-Butyl 2-benzoyloxymethylbenzoate	96
10.1188	Furan, 2-pentyl- (CAS)	93	12.5736	4-Ethyl-2-methylpyrrole-3-carbonitrile	98
10.2651	Cyclohexanone, 2,6-dimethyl-	94	18.1275	3-Phenyl-5-t-butylpyridazine	95
10.327	Dodecane (CAS)	90	181723	Heptadecane	87
10.4024	Octanal (CAS)	98	18219	Pentadecane, 2,6,10,14-tetramethyl- (CAS)	93
10.8023	7,7-dimethyl-tetracyclo [4.1.0.0(2,4).=(3,3)]heptane	93	15.4233	Pyrolidine, 1-methyl- (CAS)	100
10.9885	1-Hexanol,2-ethyl- (CAS)	94	15.6311	1-Tridecanol (CAS)	82
12.7888	2-Chloro-1,1,1-trifluoro-2-tridecene	84	15.7007	Tetradecane	92
11.0266	5-Methyl-2-propylfuran	85	15.806	Dodecanal	96
11.195	3-Isopropylcyclopentyl-2-enone	98	16.3955	2,3-dicyano-7,7-dimethyl-5,6-benzonorbonadiene	94
11.5172	2-Cyclohexen-1-one,3-methyl- (CAS)	94	16.4587	Bornyl ester of isobutanoic acid	84

16.52	1- Pentadecene (CAS)	94	18.9742	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl- (CAS)	88
16.5539	6-(4-Chlorophenyl)-2,5,5-triphenyl-5,8-dihydro-6H-azeto[1,2-a][1,3-thiazolo[4,5-d]pyrimidine	94	18.9944	2-(4-Biphenyl)acetylene	92
16.5823	Pentadecane	94	19.5958	Nonadecane (CAS)	92
16.6216	Acenaphthylene,1,2.dihydro- (CAS)	96	19.6397	Ethanone, 2,2-dimethoxy-1,2-diphenyl-	88
16.6994	Tridecanal	92	19.778	Hexadecanoic acid, methyl ester (CAS)	91
16.8907	2-(1-Fluorovinyl)-5-nitropyridine	99	20.1634	Sandaracopymaradiene	81
17.4006	Hexadecane (CAS)	92	20.2567	Tricosae (CAS)	90
17.4528	1,4-Dihydrodibenzothiophene	94	20.373	1-Phenyl-3-methylene-5-(2-fural)-2-pyrorrolidinone	99
17.7842	Pentadecane, 2,6,10-trimethyl-	93	20.4828	2-Hydroxy-12-methoxy-19-norpodocarpa-1,8,11,13-tetraen-3-one	89
18.4607	3-Phenyl-5-t-butylpyridazine	94	20.5909	5-Bromo-1-hydroxy-1,3,3,6-tetramethyl-1,3-dihydroisobenzofuran	94
18.4872			20.828	Simonellite	96
18.5165	3-Phenyl-5-t-butylpyridazine	93	21.4367	1,4-Etheno-2-benzyl-3-oxo-4-benzoyloxy-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline	91
18.5486	1-Ethylidibenzothiophene	93	21.9512	1,3-Bis(4-chlorobenzyl)-5,6-dihydrobenz[f]quinazoline	90

Historisches Hadernpapier

R.T.	Compound Name	Match
1703	3-Ethyl-2-oxotetrahydrofuran	98
2.2959	4-Acetylamidophenyl phenyl disulfone	100
3.9144	Hexanal (CAS)	92
5.5478	2-Furanmethanol (CAS)	96
10.133	Furan, 2-pentyl- (CAS)	93
10.4187	Octanal (CAS)	98
11.7177	7,7-dimethyl-tetracyclo[4.1.0.0(2,4).0(3,3)]heptane	95
11.8028	1-Octanol	89
12.1507	2-Nonanone	93
12.3374	Nonanal	95
15.6998	Tetradecane (CAS)	92
16.5822	Pentadecane	95
18.1686	Heptadecane	86
19.6388	1,1-difluoro-2,2-dimethoxy-1-t-butyl-2-phenylethane	92
20.254	Octadecane (CAS)	87
20.8865	Nonadecane (CAS)	85

Bezugsstoff der Einlegeböden aus Buchenholz (Cordstoff)

R.T.	Compound Name	Match
1.6299	Methane, dimethoxy-	92
1.7925	Acetic acid (CAS)	99
2.3422	Propanoic acid CAS)	98
2.3653	4-Acetylamidophenyl phenyl disulfone	100
3.8905	1-Butene,2,3,3-trimethyl- (CAS)	89
4.4477	2,2-Dimethyl-3-hydroxypropionaldehyde	93
10.1337	Furan, 2-pentyl	83
10.4248	Octanal+	97
11.7113	Ethanone, 1-phenyl- (CAS)	96
12.1287	Phenol, 2-methoxy-	93
12.3393	Nonanal (CAS)	97
19.6388	Ethynone,2,2-dimethoxy-1,2-diphenyl-	84
21.9475	1,3-Bis(4-chlorobenzyl)-5,6-dihydrobenzo[f]quinazoline	89

Leder der historischen Zeichnungsmappen

R.T.	Compound Name	Match	R.T.	Compound Name	Match
1.5105	Propanal (CAS)	85	11.7972	1-Octanol (CAS)	97
1.6865	2-Propanol, 1-chloro- (CAS)	94	12.006	Furan, tetrahydro-2,5-dipropyl-	80
1.7775	Furan, 2-methyl- (CAS)	96	12.1451	2-Nonanone	94
1.8215	Acetic acid (CAS)	98	12.11991	2-Hydroxy-1-phenylethanone	87
1.9237	Acetaldehyde (CAS)	100	12.2714	Hexanoic acid (CAS)	88
2.7739	Pyrazine (CAS)	96	12.3364	Nonanal (CAS)	96
2.9807	Pyridine (CAS)	95	15.4205	2-Cyclohexyl-5-methyltetrahydrofuran	94
3.9165	Hexanal	90	15.5816	2-Propenoic acid, 1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yl ester,	87
4.7715	2-Furancarboxaldehyde	97	16.5812	Hexacosane (CAS)	98
6.7329	2-Heptanone	94	16.8385	[1,1'-Biphenyl]-2-ol (CAS)	96
7.1096	Heptanal	996	17.3987	Hexadecane (CAS)	85
9.0546	2-Heptanone, 6-methyl-	83	18.1237	3-Phenyl-5-t-butylpyridazine	97
9.3024	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	96	18.5146	3,4-Dimethyl-1-(phenyl ethynyl)phospholene	88
9.962	4-trans-Methyl-5-propyl-1-oxa-cyclopenta-2-one	98	18.9732	Pentadecane, 2,6,10,14-tetramethyl- (CAS)	86
10.0307	6-Methyl-5-hepten-2-one	86	19.5938	Nonadecane (CAS)	95
10.1314	Furan, 2-pentyl- (CAS)	92	19.6396	Ethanone, 2,2-dimethoxy-1,2-diphenyl	93
10.4157	Octanal (CAS)	91	20.2548	Eicosane	91
10.5649	1-Methoxycycloheptatriene	90	20.8873	Nonadecane (CAS)	86
10.9932	1-Hexanol, 2-ethyl-	95	21.4348	Naphthalene, 1-(phenylmethoxy)-	90
11.0347	(1E,3E)-1-Ethoxyhexa-1,3,5-triene	87	21.9492	1,3-Bis(4-chlorobenzyl)-5,6-dihydrobenzo[f]quinazoline	95

Einlegeböden aus Buchenholz

R.T.	Compound Name	Match	R.T:	Compound Name	Match
1.642	Acetaldehyde (CAS)	100	10.448	1H-Pyrrole-2-carboxaldehyde, 5-methyl- (CAS)	98
1.7613	Acetic acid (CAS)	98	10.8763	Decane, 2,2-dimethyl- (CAS)	92
1.9254	Acetaldehyde (CAS)	100	11.0031	1-Hexanol, 2-ethyl- (CAS)	91
2.2715	Propanoic acid (CAS)	85	11.7087	(E)-3-Hydroxy-1-phenyl-4-hexen-1- one	94
2.2991	4-Acetylamidophenyl phenyl disulfone	100	12.1243	Phenol, 2-methoxy- (CAS)	94
3.4877	Butanoic acid (CAS)	98	12.3376	Nonanal	96
3.8772	3-Penten-2-one, 4-methyl- (CAS)	94	12.6305	Octanoic acid, methyl ester (CAS)	86
4.7687	Furfural	98	15.3804	Ethanol, 2-(2-butoxyethoxy)-, acetate	81
5.0837	2-Pentanone, 4-hydroxy-4-methyl-	94	15.5232	Ethyl trans-4-decenoate	84
7.4336	Ethanone, 1-(2-furanyl)- (CAS)	97	16.7188	2-Allyl-5-t-butylhydroquinone	97
10.0786	Phenol (CAS)	93	16.9156	2-Butenedioic acid (Z)-, dibutyl ester	92
10.1264	Furan, 2-pentyl- (CAS)	91	19.639	1,1-difluoro-2,2-dimethoxy-1-t-butyl-2-phenylethane	92
10.3547	Hexanoic acid, ethyl ester (CAS)	98	21.9485	1,3-Bis(4-chlorobenzyl)-5,6-dihydrobenzo[f]quinazoline	92

Außenwände Schränke

R.T.	Compound Name	Match	R.T:	Compound Name	Match
1.8239	Acetic acid (CAS)	99	10.5151	4-Ethoxyocta-1,3-diene	91
2.0603	DI-1,3-dimethoxyhexaneE	98	10.6964	à-Terpinene	90
2.2341	2-Propanone, 1-hydroxy-	100	10.727	4-Cyanocyclohexene	94
2.346	Propanoic acid	83	10.9568	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, acetate	90
2.3684	4-Acetylamidophenyl phenyl disulfone	100	11.0248	(2R,2'R)-2-(2'-Hydroxypropyl)-2,5-dihydrofuran	85
3.8958	Hexanal (CAS)	96	11.2042	3-Methylundeca-1,10-dien-6-one	87
4.4507	(3R)-3-Phenyl-2,3-dihydro-1H-isoindol-1-one	94	11.694	Acetophenone	97
4.4962	2-methyl pyrazine	95	11.8405	1,1,2,3-tetramethylcyclobutane	98
4.7612	2-Furancarboxaldehyde (CAS)	93	11.889	1-pentene-3,4-dione	97
4.7926	Cyclohexene, 4-ethenyl-	94	11.9585	Acetic acid, pentyl ester (CAS)	100
5.6755	Ethylbenzene	96	11.9777	Benzene, methyl(1-methylethenyl)- (CAS)	86
5.7629	2-n-Butylacrolein	95	12.0144	3-Buten-2-one (CAS)	96
6.6651	Styrene	98	12.0913	1-(1-methylvinyl)-4-methyl-benzene	93
7.4216	Ethanone, 1-(2-furanyl)- (CAS)	98	12.1233	Ethanone, 1-(2-methyl-1-cyclopenten-1-yl)- (CAS)	95
7.8766	7,7-dimethyl-tetracyclo[4.1.0.0(2,4).0(3,3)]heptane	97	12.2176	2,3,3-Trimethyl-1-hexene	83
8.1975	à-Pinene, (-)-	96	12.3329	Nonanal (CAS)	95
8.9272	7-(Prop-2-yl)cyclohepta-1,3,5-trien	86	12.3851	1-Methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-2pyrrolidinecarboxamide	98
9.5876	Sabinene	94	12.614	Amyl cyclohexanone	81
9.8294	à-Methylstyrene	94	17.462	3,4,5-Trimethyl-1-phenylpyrazole	95
9.9517	4,5-DiepoxyhexanamideC6H9NO3,	84	15.1781	2,2-Dichloro-3-phenylpropanal	90
10.0943	2-Tolyloxirane	84	15.211	Spiro [5.5] undec-2-ene, 3, 7, 7-trimethyl-11-methylene-, (. +.-)- (CAS)	92
10.1204	Furan, 2-pentyl- (CAS)	94	15.5946	1,2,4-Methenoazulene, decahydro-1,5,5,8atetramethyl-, [1S-(1à,2à,3A	90

12.5829	1-Butanol, 3-methyl- (impure) (CAS)	94	18.4607	2,6-Diisopropyl-naphthalene	82
12.6845	à-Campholene aldehyde	90	18.6786	Thiopentone-permethylated	81
15.698	Tetradecane	95	18.7152	Benzene, 1,1'-(1,2-cyclobutanediyl)bis-, trans-	90
15.7667	2H-2,4a-Methanonaphthalene, 1,3,4,5,6,7-hexahydro-1,1,5,5-tetramethyl-,(2S)-	92	18.7454	5,5-Diethyl-4-(4'-methylphenyl)tetrahydro-2-furanone	91
15.8628	4,8,11,11-tetramethyl-bicyclo[8.1.0]undeca-4,10-diene	95	18.9734	6,7-Dimethoxy-2,2-dimethyl-2H-1-benzothiopyran	89
15.8939	1,4-Methano-1H-indene, octahydro-1,7a-dimethyl-4-(1-methylethenyl)-, [1S-(1.alpha	85	19.1189	3-(6-Ethoxypyridin-3-yl)quinoline	88
15.9342	1,4-Methanoazulene, decahydro-4,8,8-trimethyl-9methylene-,[1S-(1à,3A.BET	94	19.1903	3-(6-Ethoxypyridin-3-yl)quinoline	95
16.1164	Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene, 2,6-dimethyl-6-(4-methyl-3-pentenyl)-	88			
16.2024	Benzene, 3-cyclohexen-1-yl-	83	19.3267	1-Hydroxy-3-(2-propenyl)-4-propoxy-8-methoxy-naphthalene	83
16.3452	(-)-à-Panasinsen	68			
16.4038	3-Acetyl-2-hydroxypyrido[1,2-a]pyrimidin-4-thione	86	19.5959	Nonadecane (CAS)	92
16.4953	1,1-Dibromo-2-(phenylmethyl)cyclopropane	84	19.6307	7,12-Dimethylcycloheptadeca-2,4,6,12,14,16-hexaene 8,10-diyne-1-ol	95
16.5814	Pentadecane	94	19.7341	9-Neopentyl-9-methylfluorene	84
16.7196	2-Allyl-5-t-butylhydroquinone	90	20.2568	Eicosane	92
16.7755	3-(2,2-dimethylpropylidene)bicyclo[3.3.1]nonane-2,4-dione	97	20.6083	(E)-3,3'-Biindolyl-2-carbaldehyde oxime	97
16.9027	Cadinene (CAS)	91	20.8893	Heneicosane (CAS)	92
17.0583	6-(p-Methoxyphenyl)hex-5-yn-2-one	96	20.0893	Di-n-butylphthalate	98
17.0958	Calacorene	95	21.4963	Triacontane (CAS)	92
17.4007	Hexadecane	94	22.0748	Octadecane (CAS)	90
17.917	(2R,3R)-3,7-Dimethyl-2,3-epoxy-6-octen-1-ol	82			

17.9481	Benzene, 1,1'-(1,3-propanediyl)bis- (CAS)	88			
18.1733	Heptadecane	86			
18.241	4,7-heptanoisobenzofuran-1(3H)-on	92			

