

Franz Josef Knubben

Restaurieranstalt am Wallraf-Richartz-Museum, Köln

Dipl.-Physiker Dr. H.W. Röhl, Köln

NEUES VERFAHREN ZUR GRAPHIKKONSERVIERUNG

Jahr für Jahr gehen unersetzliche Kunstwerke verloren. Die Restauratoren in den Museen kämpfen auf verlorenem Posten, denn ihre Zahl ist zu gering - und meist fehlen auch die notwendigen Geldmittel. So kommt es, daß in den meisten Museen und Sammlungen nur die Werke allerersten Ranges systematisch gepflegt werden und die Erhaltung der Hauptbestände mehr oder weniger dem Zufall bzw. der physischen Leistungskraft des angestellten oder freiberuflichen Restaurators überlassen bleibt.

Dieser Zustand ist unbefriedigend. Dazu kommt noch, daß die zur Restaurierung verwendeten aggressiven Chemikalien nicht nur die mit ihnen behandelten Kunstwerke gefährden, sondern auch die Gesundheit des Restaurators bedrohen.

In mehr als zehnjähriger Forschungsarbeit - ausgelöst durch eine schwere Vergiftung - wurde deshalb von mir ein Verfahren zum Reinigen, Neutralisieren und Konservieren von Kunstwerken auf Papier und Textilien (erfolgreiche Versuche mit Gebetsteppichen, Tangas und mit ostasiatischer Kunst wurden eben abgeschlossen) entwickelt, das gegenüber den bisher üblichen Restaurierungsmethoden erhebliche Vorteile bietet. Diese Vorteile sind:

- 1) Der ganze Arbeitsgang läuft programmgesteuert in einer geschlossenen Anlage ab. Das heißt jedoch nicht, daß alle Kunstwerke mit dem gleichen Programm behandelt werden. Der erfahrene Restaurator kann auch durch die ausgefeilteste Technik nicht ersetzt werden. Er stellt die Diagnose und wählt aus den vorhandenen Programmen den richtigen Arbeitsablauf aus, oder er mischt ein Spezialprogramm.
- 2) Die Vorlagen werden nicht gebadet, sondern materialschonend nur mit einem feinen Nebel bestäubt. Dadurch entfällt das nachträgliche Trocknen und Pressen.
- 3) Die Anlage arbeitet schneller als der geschickteste Restaurator.

Das Verfahren ist jetzt aus dem Stadium des Experiments herausgetreten. In

der Anlage, die schon seit 2 Jahren zufriedenstellend arbeitet, wurden bisher mehr als 9000 Blatt Graphik behandelt. Die Arbeitsergebnisse wurden von fremden Labors und von Museumsfachleuten geprüft. Dabei wurde einhellig befunden: das neue Verfahren ist in seinem optischen Effekt den bisherigen Arbeitsmethoden gleichwertig, das Material wird schonender behandelt, die Konservierung ist dauerhafter, als es mit einer anderen Behandlung erreicht werden kann.

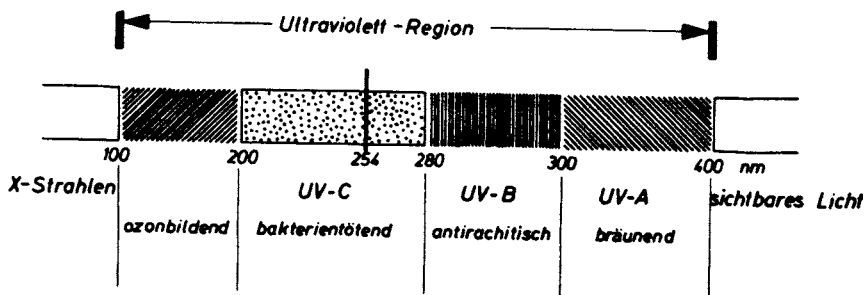
Ein den Archivaren und Restauratoren wohl bekanntes, jedoch von der Öffentlichkeit kaum wahrgenommenes Problem stellt seit langem der fortschreitende Zerfall von graphischen Objekten, wie Bücher, Aquarellen, Stichen und anderen graphischen Arbeiten dar. Besonders neue Papiere erweisen sich wenig resistent. So sind oft Arbeiten moderner Künstler, beispielsweise Siebdrucke, die nicht einmal fünf bis zehn Jahre alt, also praktisch neu sind, derart von Pilzen befallen, daß sie dringend restauriert werden müßten, um vor der Zerstörung bewahrt zu werden.

Die Quellen dieses Übels liegen einerseits in der Verwendung von säurehaltigen Papieren bei der Herstellung der graphischen oder druckgraphischen Objekte und andererseits in der späteren Aufbewahrung. Die heutzutage verwendeten Papierstoffe enthalten im allgemeinen Holzschliffanteile, die an und für sich schon eine saure Reaktion zeigen. Vom Bleichen der Rohstoffe her können ebenfalls Säurebestandteile im Papier verbleiben. Außerdem zersetzt sich das beim Leimvorgang benötigte Aluminiumsulfat im Laufe der Zeit unter Bildung von Schwefelsäure, die die Fasersubstanz des Papiers angreift und allmählich zerstört. Auf saurem Papier siedeln sich vor allem aber auch Mikroorganismen, insbesondere Pilze wie *Aspergillus niger* an, die das Ihrige zur Zerstörung des Objektes beitragen und zunächst in Form kleiner schwarzer, brauner oder gelber Flecken, die fälschlicherweise oft Stockflecken genannt werden, auftreten und sich immer mehr ausbreiten, das Papier unansehnlich werden lassen und Löcher fressen.

Selbst sehr hochwertige, neutral reagierende Papiere können durch falsche Aufbewahrung sauer werden, wenn sie beispielsweise in Passepartouts untergebracht werden, die aus saurem Karton bestehen - und das ist fast immer der Fall. Die Säure aus dem umgebenden Karton zieht in das neutrale Papier ein - ein Vorgang, der sich über mehrere Jahre, auch Jahrzehnte hinziehen kann -, so daß es schließlich in bezug auf Säurebestandteile mit den schon von vornherein säurehaltigen Papieren vergleichbar ist und demzufolge auch den gleichen Zerstörungen unterworfen ist. Erst in letzter Zeit werden von

verschiedenen Papierherstellern Passepartoutkartons angeboten, die praktisch neutral reagieren. Diese sind jedoch teurer als normale, saure Kartons, weshalb sie sicher nur in wenigen Fällen verwendet werden.

Nun wurde von F.J. Knubben, Restaurator am Kölner Wallraf-Richartz-Museum, ein Verfahren entwickelt, mit dem Papier regeneriert und konserviert werden kann, ohne daß es dabei schädlichen Einflüssen unterliegt. Hierzu wird es einem feinen Nebel einer nicht aggressiven Pufferlösung ausgesetzt, wodurch eine Neutralisation der Säurebestandteile eintritt. Die Pufferlösung kann dabei von einem anderen alkalischen Mittel wie Natronlauge unterstützt werden. Gleichzeitig wird der pH-Wert, der ein Maß für die saure, neutrale oder alkalische Reaktion einer Substanz darstellt, im neutralen Bereich stabilisiert, damit er über lange Zeit konstant bleibt. Anschließend wird das Objekt ultravioletter Strahlung, unterstützt von einer geringen Menge Ozon, ausgesetzt, so daß Mikroorganismen abgetötet werden und zugleich eine Gleichung des Papiers stattfindet. Zur Erzeugung des UV-Lichts werden Quecksilberniederdruckbrenner verwendet, die eine Wellenlänge von 2540 Å ausstrahlen. Gerade im Bereich dieser Wellenlänge liegt aber das Maximum der Eiweiß-Absorption, so daß durch dieses UV-Licht eine Schädigung des Gen- und Vermehrungsapparates infolge Zerstörung der Eiweißkörper der Keime bewirkt wird. Unsere Schemazeichnung, die wir einer Informationsschrift der Firma "Original Hanau" (Höhensonne) entnahmen, demonstriert das Spektrum der UV-Strahlung.



Bei dieser Behandlung werden Farbe und Druck ebenso wie das Papier in keiner Weise beeinträchtigt. Die Kolorierung (auch wasserlösliche, die in einem Reinigungsbad verschwinden bzw. auslaufen würde) von Stichen bleibt beispielsweise voll erhalten, die Farben erscheinen nach der Behandlung frischer. Der Bleicheffekt ist im Vergleich zur Chlorbehandlung geringer. Man erzeugt im allgemeinen keine schneeweißen Blätter, sie behalten im Gegenteil eine gewisse Patina, jedoch trifft dies nur für ältere Objekte zu.

Zu Erreichung eines größeren Bleicheffektes oder zur Abkürzung der Behandlungszeit kann der Pufferlösung Wasserstoffsperoxyd zugesetzt werden, das durch die anschließende UV-Bestrahlung zerstört wird, d. h. in Wasser und Sauerstoff zerfällt, so daß der pH-Wert hierdurch nicht beeinflusst wird.

Bei der Behandlung nach dem Knubben-Verfahren bleibt das Papier fast trocken, es wird nur ganz leicht durch die Nebeltröpfchen angefeuchtet, so daß es anschließend nicht mehr gepreßt und getrocknet werden muß. Eine Ausschwemmung der Füllstoffe wie in einem Chlorbad kann daher nicht stattfinden. Da der Trockenvorgang entfällt, mehrere Blätter gemeinsam behandelt werden können, und der Vorgang höchstens eine Stunde dauert, können größere Mengen von Objekten in kurzer Zeit behandelt werden. Durch das Befeuchten quellen die Papierfasern und die zwischen den Fasern befindliche Leimung wird oberflächlich angelöst. Poren, die im Laufe der Zeit durch Zersetzung der Fasern entstanden sind, werden dadurch geschlossen, weil die gequollenen Fasern nun mit der angelösten Leimung in Berührung kommen und wieder zu einem festen Verband zusammenkleben. Dies drückt sich in der gegenüber nicht oder mit Chlor behandelten Papieren erheblich geringeren Porosität, der beträchtlich verbesserten Reißfestigkeit, des Berstdrucks und den Werten für die Tintenschwimmprobe aus. Die Leimung ist praktisch wie neu, das heißt, das Papier ist regeneriert worden.

In der Tabelle sind Ergebnisse aufgeführt, die mit einem Papier aus dem Jahre 1786 erzielt wurden, das aus 100 o/o Hadern, beispielsweise Jute- und Flachsfasern, besteht. Zum Vergleich wurden mehrere Versuche nach üblichen Methoden vorgenommen.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, wurde der pH-Wert des unbehandelten Papiers durch Baden in einem Chlorbad gesenkt, der Berstdruck verminderte sich ebenfalls. Zwar konnte durch eine Nachleimung der Berstdruck wieder auf den ursprünglichen Wert gebracht werden, jedoch wird dadurch der pH-Wert nicht beeinflusst und die Anfälligkeit gegenüber Mikroorganismen

nicht verringert. Das Baden in der Pufferlösung hebt zwar den pH-Wert an, wirkt sich jedoch wie jedes Bad schlecht auf die Leimung aus. Dagegen wird mit dem neuen Verfahren der pH-Wert bis zur neutralen Reaktion des Papiers angehoben und die Leimung beträchtlich verbessert, wie aus den erhaltenen Werten für den Berstdruck, die Tintenschwimmprobe und den Ziehfedertest hervorgeht.

Durch die Neutralisation des Papiers wird den Mikroorganismen der Nährboden entzogen. Da ihre Abtötung durch ultraviolette Strahlung und Ozon erfolgt, kann das Objekt nach der Behandlung praktisch beliebig lange ohne Schäden aufbewahrt werden, wenn das verwendete Passepartout aus neutral reagierendem Papier besteht und die Umgebung möglichst keimfrei gehalten wird. Bei Testversuchen wurden behandelte Papiere wieder in ihre ursprüngliche Umgebung (also Lagerung zwischen anderen befallenen Objekten in sauren Passepartouts) zurückgebracht. Dabei ergab sich, daß sie ca. sieben- bis zehn Jahre gegen Mikroorganismen resistent blieben. Erst nach einem so langen Zeitraum neuerlicher, unsachgemäßer Aufbewahrung treten wieder Schädigungen auf, so daß das Objekt erneut behandelt werden müßte. Dieser Test wurde mit einem Brutschrankverfahren durchgeführt. Eine neue Behandlung ist im übrigen für das Objekt völlig ungefährlich. Auch nach zehnmaliger Behandlung zeigen sich keine Nebenwirkungen. Hingegen wird ein Blatt nach einer Chlorbehandlung bei Lagerung in von Mikroorganismen verseuchter Umgebung sofort wieder befallen, spätestens nach dreimaliger Behandlung wäre von einem stark befallenen Blatt normaler Dicke praktisch nichts mehr übrig.

Behandlung	pH-Wert an der Oberfläche	Berstdruck kp/cm ²	Leimung (Ziehfeder)	Tinten- schwimm- probe
keine	4,9	1,3	läuft aus	18"
Reinigungsbad (mit Chlor)	4,7	1,1	läuft aus	14"
Reinigungsbad (mit Chlor) nachgeleimt	4,7	1,3	gut	102"
in Pufferlösung gebadet (pH = 9,2)	7,0	1,2	läuft stark aus	8"
35 Min Behandlung mit einem Nebel aus NaOH und Pufferlö- sung (pH = 9,2), Ozon und UV- Bestrahlung	6,5	1,75	gut	420"
45 Min Behandlung wie vorher	7,1	1,8	gut	420"

Ein weiterer Vorzug des Verfahrens, das automatisch und vollprogrammiert unter ständiger Kontrolle des pH-Wertes und des Feuchtigkeitsgehalts des Papiers abläuft, besteht darin, daß keine gesundheitlichen Schädigungen des Restaurators durch sich entwickelnde Dämpfe oder dergleichen auftreten können, da keine aggressiven Mittel eingesetzt werden. Die geringen Ozon-Mengen, die zur Verwendung kommen, liegen innerhalb der zulässigen Arbeitsplatzkonzentration und spielen auch insofern keine Rolle, als die Behandlung in einem geschlossenen Raum durchgeführt wird, der vor dem Öffnen durch einen Ventilator entlüftet wird.

Auf Grund der geringen Befeuchtung und weil das Papier hinterher nicht getrocknet werden muß, können auch Prägedrucke erfolgreich behandelt werden, ohne der Prägung zu schaden. So ist das Verfahren vorteilhaft bei teilweise im Prägedruck hergestellten Graphiken von Vasarely angewendet worden, um Vergilbungen des Papiers zu entfernen und die Objekte zu konservieren.

Mit Hilfe des Knubben-Verfahrens können auch bereits einer Chlorbehandlung unterworfenen Blätter regeneriert und konserviert werden, wobei das im Papier verbliebene Chlor mit einem Entchlormittel entfernt werden muß. Die Schädigungen an Druck und Farben sowie an den Papierfasern, die von der früheren Chlorbehandlung herrühren, sind jedoch nicht mehr zu beseitigen. Die einmal ausgeschwemmten Füllstoffe und Leimbestandteile können nicht wieder in das Papier eingebracht werden. Es lassen sich lediglich noch die vorhandene Leimung festigen, der pH-Wert anheben und Mikroorganismen abtöten, so daß ein weiterer Verfall aufgehalten wird. Die Porosität und Festigkeit können im Verhältnis zu nicht ausgeschwemmten Papieren nur in geringerem Maße verbessert werden.

Summary

A new method for restoring, cleaning and preserving graphics

This new method allows to regenerate and preserve paper without damaging it in any way. The object (for example a hand drawing or pastel drawing, water colour, engraving, etching, manuscript or print) is exposed to a fine vapour of a non-aggressive, neutralizing buffer solution and treated with ultra-violet rays of specific wave length as well as to a small amount of ozone.

The object is neutralized by the vapour of the buffer solution, so that it reaches a pH value of 7. The filling of the paper is however not washed out, in contrary, the paper is reinforced, the tensile strength is increased about 100 o/o in reference to the original paper, the sizing appears practically new, the porosity is decreased about 100 o/o. The surface of the paper is reclosed.

The ultraviolet rays and the ozone destroy microorganisms in the paper and cause together with the vapour a harmless bleaching of the paper. As a result the treated object is neutralized, regenerated, sterilized and the stains and yellowing had disappeared.

Résumé

Nouveau procédé pour la restauration, le nettoyage et la conservation d'oeuvres graphiques

On présente un procédé nouveau qui permet de régénérer et de conserver le papier sans risques de dommages pour celui-ci. Ce procédé consiste à exposer l'objet (par ex: dessin à la main, pastel, aquarelle, gravure à la pointe ou eau-forte, manuscrit ou imprimé) à un fin brouillard artificiel fait d'une solution tampon non-agressive et neutralisante et à traiter cet objet par des rayons ultraviolets d'une longueur d'onde très précise et avec une petite quantité d'ozone.

Le brouillard artificiel de la solution tampon neutralise l'objet qui atteint une valeur pH de 7. La charge du papier n'est cependant pas attaquée. Le papier est au contraire renforcé, sa résistance à la fraction augmente de 100 o/o, sa porosité diminue d'autant, l'encollage apparait comme neuf et la surface du papier est de nouveau refermée.

Les radiations ultraviolettes et l'ozone détruisent les microorganismes et avec le brouillard artificiel amènent un blanchiment inoffensif du papier. Les objets traités sont ainsi neutralisés, régénérés, stérilisés, le papier est débarrassé de ses taches et de sa couleur jaunâtre.

Diskussion

UV-Bleichung

Da das Tonband zu dieser Diskussion nicht zur Verfügung stand, konnte die zum Teil sehr lebhaft geführte Debatte an Hand von Aufzeichnungen nur unvollkommen rekonstruiert werden.

Es sei jedoch vermerkt, daß der hier vorliegende Text "Neues Verfahren zur Graphikrestaurierung" eine Ausarbeitung darstellt, wie sie zum Filmvortrag in Budapest in dieser Ausführlichkeit noch nicht vorlag. Die in der Diskussion erörterten Fragen zu dem beschriebenen Bleichverfahren behandelten in erster Linie die durch unklare Formulierung erforderlich gewordene Definition der Begriffe: Neutralisierung, Restaurierung und Desinfektion, die ergab, daß das im Vortrag behandelte Verfahren (was die Regeneration der Papierfaser betrifft) ebenso wie die zur Zeit bekannten Bleichmethoden (z.B. mit Chlor) Gefahren bergen kann. Darüber hinaus bleiben noch manche Fragen offen, da der Behandlungseffekt dieses Verfahrens nur einseitig sichtbar wird, sofern nicht beidseitig (eine Kostenfrage) behandelt wird. Es sei in diesem Zusammenhang auf den ausgezeichneten Lichtbildvortrag des Referenten Ludwig Neustifter verwiesen, dem es durch präzise Mikrofilmaufnahmen gelang, erweiterten Aufschluß über Faserstrukturen und deren Reaktion bei konservatorischen und restauratorischen Behandlungsvorgängen zu erbringen, so daß neue Anregungen, insbesondere zu dem oben angeführten Bleichverfahren, gegeben sind.

Die beachtlichen Bemühungen jedoch, die hier in Zusammenarbeit von Restaurator und Naturwissenschaftler zur Erhaltung von graphischem Kulturgut geleistet wurden, fanden die volle Anerkennung der Tagungsteilnehmer.

WÄCHTER: Nach der ersten Aussendung hieß es, die Entsäuerung der Papiere würde in Ihrem System auch durch die UV-Strahlen bewirkt. Unsere Physiker meinen nun, man müßte die Papiere so lange bestrahlen, bis sie zerfallen, damit sie neutral würden.

Dr.RÖHL: Die Neutralisierung erfolgt bei uns nicht durch die Strahlen, sondern durch Vernebelung von NaOH.

WÄCHTER: Halten Sie die NaOH für die Papierfaser günstig?

Dr.RÖHL: Wir können auch andere Alkalien vernebeln.

WÄCHTER: Im Prinzip ist die Verwendung von UV-Strahlen für Papier gar nicht so ungefährlich. Neben dem Luftsauerstoff sind die UV-Strahlen aus

dem Sonnenlicht die stärksten Zerstörer in der Natur. In der Museumstechnik entwickelt man UV filternde Rollos, UV-filternde Firnisse zum Bestreichen der Fenster und von der Industrie verlangt man UV-freie Leuchtstoffröhren.

Dr. RÖHL. Wir verwenden für die Bleichung nur die unschädlichen UV-Strahlen.

WÄCHTER. Sind diese auch bleichwirksam?

Dr. RÖHL. Bei entsprechender Dosierung ja.

ANFRAGEN. Es wird dann Klage geführt über eine unsachliche Propagierung der physikalischen Bleichmethode auf Kosten der chemischen.

WÄCHTER. Sicher war die Propaganda etwas unfair, das junge Kölner Team in seinem Tatendrang mag hier etwas über das Ziel hinausgeschossen haben. Man muß aber anerkennen, daß mit viel Idee, Fleiß, Energie und unter Einsatz großer Mittel eine beachtliche Anlage geschaffen wurde. Natürlich könnte man einiges einwenden. Wellenlängen unter 500 Nanometer können die molekularen Bindungen in Papier und Textil zerstören, Ligninhaltige Papiere bräunen im UV-Licht erst recht. Cellulose kann bei intensiver Bestrahlung in Oxycellulosen (Säuren) übergehen. Daß Ozon gar nicht so harmlos sein muß, haben wir eben im Referat von Desbarats gehört. Daß die Perhydrobleiche in dieser Form nicht sehr dauerhaft ist, wissen wir aus unserer Praxis. Füllstoffe gibt es bei den handgeschöpften Papieren gar nicht, sondern erst spät in der maschinellen Papierfabrikation; und auch dort wurden sie mehr eingesetzt, um das Papiergewicht (und damit den Preis) zu erhöhen, eventuell noch um schlecht gebleichtes Halbzeug weiß zu übertünchen. Das Wässern hat den alten Papieren noch nie geschadet, im Gegenteil, die Fasern verfilzen sich an den Kreuzungspunkten neu. Die alte Leimung hat gar nicht so viel Bedeutung. Die Bezeichnung "Chlor" allein besagt gar nichts, es ist nicht klar, welche Verbindung damit gemeint ist. Wenn jemand sagt, "Sauerstoff schadet", ist das genauso richtig wie falsch. Warum die Warntafel "Vorsicht - UV-Strahlen", wenn der Betrieb so ungefährlich ist?

Es gäbe noch mehrere Argumente, trotz allem ist die Entwicklung der Kölner Anlage als Versuch, die Automation in unsere stille Zunft einzuführen, lebhaft zu begrüßen. Wir werden die weitere Entwicklung mit Interesse verfolgen. Es ist nur schade, daß die Kölner an unseren bisherigen Referaten, die meist die neueren chemischen Erkenntnisse zum Inhalt hatten, nicht teilnehmen konnten.