

Modular Cleaning Program w praktyce Przykłady zastosowania na Wydziale Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki krakowskiej ASP

PAULINA WĘGRZYN-JANKOWIAK*

e-mail: pwegrzyn-jankowiak@asp.krakow.pl

ORCID: 0009-0009-2786-1824

ZUZANNA BOREK*

e-mail: zuzannaborek2@gmail.com

ORCID: 0009-0007-5715-5248

SYLWIA KALEMBA*

e-mail: sylwia.kalemba@interia.pl

ORCID: 0009-0005-7630-7740

JULIA KUŹNIAR*

e-mail: julia.kuz@interia.pl

ORCID: 0009-0006-2741-8492

ANNA LITWIN*

e-mail: litwin.anna97@gmail.com

ORCID: 0009-0002-8040-3100

MONIKA OLCZYK*

e-mail: monikajanowiec@gmail.com

ORCID: 0009-0005-5384-2046

AGNIESZKA PANCERZ*

e-mail: agnieszka.pancerz@onet.pl

ORCID: 0009-0005-4018-0856

* Wydział Konserwacji i Restauracji
Dzieł Sztuki, ASP w Krakowie

Keywords: cleaning painted surface, Modular Cleaning Program, gels, aqueous methods, art conservation, restoration, overpaintings removal, varnish removal

Słowa kluczowe: oczyszczanie warstwy malarskiej, Modular Cleaning Program, żele, metody wodne, konserwacja dzieł sztuki, usuwanie nawarstwień



Abstract

Modular Cleaning Program in Practice. Examples of the Application at the Faculty of Conservation and Restoration of Works of Art of the Academy of Fine Arts in Kraków

The article discusses the Modular Cleaning Program, an aqueous system for cleaning painted surfaces. The first part presents basic theoretical concepts, the method's workflow, and its potential applications. The second part describes the current practice of using MCP at the Faculty of Conservation and Restoration of Works of Art at the Academy of Fine Arts in Kraków, showing six conservation projects conducted as part of master's theses in the years 2022/2023. These projects focused on the conservation and restoration of oil and tempera paintings on wood and canvas, wooden and stone sculptures, and contemporary art. Each case study describes the cleaned paint layer and types of removed materials, presents a series of cleaning tests, and presents the results. In the summary, conclusions regarding the application of the system were gathered.

Abstrakt

Artykuł omawia metodę oczyszczania warstwy malarskiej i usuwania nawarstwień za pomocą środków wodnych według systemu Modular Cleaning Program. W pierwszej części przedstawiono podstawowe zagadnienia teoretyczne, sposób pracy z programem i jego możliwe zastosowania. Druga część opisuje dotychczasową praktykę stosowania MCP na Wydziale Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki ASP w Krakowie na przykładzie sześciu realizacji konserwatorskich prowadzonych w ramach dyplomów magisterskich w latach 2022/2023: z zakresu malarstwa sztalugowego na drewnie i płótnie, rzeźby drewnianej i kamiennej oraz sztuki współczesnej. W każdym z nich określono rodzaje oczyszczanej warstwy malarskiej i usuwanych nawarstwień, zaprezentowano szereg wykonanych prób i rezultaty oczyszczania. W podsumowaniu zebrano wnioski dotyczące stosowania roztworów wodnych i emulsji z MCP.

Modular Cleaning Program – wprowadzenie teoretyczne

Modular Cleaning Program (MCP) – metoda pracy oraz wspomagający ją program komputerowy – służy do oczyszczania warstwy malarskiej i usuwania nawarstwień. Został opracowany w 2000 roku przez amerykańskiego konserwatora Chrisa Stavroudisa, a opiera się na wodnych metodach oczyszczania malowideł zaproponowanych przez Richarda Wolbersa w publikacji *Cleaning Painted Surfaces – Aqueous Methods* (2000). Pierwotnie był przeznaczony do delikatnego oczyszczania obrazów współczesnych, często niewerniksowanych, w przypadku których zastosowanie rozpuszczalników

organicznych było niemożliwe¹. W kolejnych latach jego koncepcję rozwijano przy współpracy z innymi autorami² i obecnie program służy do oczyszczania powierzchniowych zabrudzeń niemal z każdego typu warstwy malarskiej, do usuwania werniksów (szczególnie starszych i silnie zdegradowanych), przemalowań, lakierów, klejów i innych problematycznych nawarstwień, znajdując zastosowanie w konserwacji malarstwa tradycyjnego, współczesnego, rzeźby, mebli, papieru i metali.

Podstawową cechą Modular Cleaning Program jest usprawnienie procesu testowania wielu różnorodnych mieszanin wodnych i żeli, dzięki czemu w łatwy sposób możemy znaleźć środek najbardziej dopasowany do naszych potrzeb. Choć na pierwszy rzut oka metoda wydaje się bardzo skomplikowana, a przygotowanie roztworów czasochłonne, to możliwość skutecznego i wszechstronnego zastosowania MCP oraz łatwość kontroli procesu oczyszczania sprawia, że warto poświęcić nieco czasu, by zapoznać się z systemem i skomponować swój własny zestaw startowy (il. 1). W praktyce bowiem MCP stanowi właśnie zestaw kilkunastu (lub nawet kilkudziesięciu) stężonych roztworów wodnych, tzw. roztworów wyjściowych³ (ang. *concentrated stock solutions*), które w różny sposób ze sobą mieszamy w celu sporządzenia pożądanej mieszaniny do oczyszczania – w postaci cieczy lub żelu, a zmieniając dobierane komponenty, zmieniamy jej siłę działania, wartość pH i właściwości, tak by najlepiej spełniała swoje zadanie. Pomocą w stosowaniu MCP jest darmowy program komputerowy⁴, który stanowi bazę substancji i przepisów potrzebnych do przygotowania poszczególnych roztworów wyjściowych o różnym pH.

Składniki zestawu MCP. Podstawowy zestaw MCP składa się z pięciu grup komponentów: roztworów buforowych związków kompleksujących,

¹ Chris Stavroudis i Tiarna Doherty, „The Modular Cleaning Program in Practice: Application to Acrylic Paintings,” *Smithsonian Contributions to Museum Conservation* 3 (2013): 140.

² Do programu włączono również możliwość pracy z żelami rozpuszczalnikowymi Wolbersa, mieszaninami rozpuszczalników organicznych opartymi na parametrach rozpuszczalności Hansena, mikroemulsjami (autorstwa m.in. Baglioniego, Ormsby). Niniejszy artykuł w głównej mierze opisuje zastosowanie metod wodnych – użycie roztworów, żelów i emulsji O/W, które stanowią bazę programu.

³ Takie tłumaczenie zaproponowała Justyna Kędziora, „Wodne metody oczyszczania malowideł sztalugowych na przykładzie konserwacji szesnastowiecznego włoskiego obrazu przedstawiającego wskrzeszenie Łazarza” (praca magisterska, Akademia Sztuk Pięknych w Krakowie, 2020). Trafnie określa ono przyjętą zasadę przygotowania roztworów.

⁴ Program komputerowy the Modular Cleaning Program jest do pobrania pod linkiem <https://cool.culturalheritage.org/byauth/stavroudis/mcp/> (dostęp 12 kwietnia 2024).

środków powierzchniowo czynnych, substancji żelujących oraz wody, z których każdy ma swoją funkcję i inny wpływ na efekt oczyszczania. Roztwory buforowe odpowiedzialne są za utrzymywanie pH przygotowywanych mieszanek czyszczących na odpowiednim, niezmiennym poziomie⁵. Związki kompleksujące (inaczej chelatory, ang. *chelators*) to roztwory słabych kwasów (głównie kwasu cytrynowego lub EDTA) wspomagające oczyszczanie warstwy malarskiej przez „wyłapywanie” (kompleksowanie) jonów metali⁶ znajdujących się między innymi w zanieczyszczeniach, zwiększające rozpuszczanie zakumulowanych w nich trudno rozpuszczalnych soli⁷. Środki powierzchniowo czynne (surfaktanty, ang. *surfactants*, *surface active agents*)⁸ w mieszaninach MCP pełnią funkcję detergentu, odrywając cząsteczki zanieczyszczeń z powierzchni malowidła, oraz funkcję emulgatora, który umożliwia połączenie wodnych mieszanek z mniej polarnymi rozpuszczalnikami organicznymi⁹, znacząco wzmacniając efekt oczyszczania. Substancje żelujące możemy dodać do mieszanin, gdy chcemy uzyskać je w formie żelu, skutecznie ograniczając przenikanie wody i rozpuszczonych w niej substancji w głąb warstw. Z kolei woda jest rozpuszczalnikiem wszystkich wymienionych substancji oraz środowiskiem dla wielu procesów i reakcji¹⁰ potrzebnych w skutecznym oczyszczaniu warstwy malarskiej.

⁵ Roztwory buforowe to mieszaniny słabego kwasu z mocną zasadą lub słabej zasady z mocnym kwasem. Ich obecność w wodnych mieszaninach czyszczących jest obowiązkowa. Pominięcie buforu może doprowadzić do nagłych zmian pH mieszanin, a w ich następstwie do negatywnego wpływu na oczyszczaną warstwę malarską. Należy pamiętać, że mieszaniki zawierają w sobie różne substancje, każde o innej wartości pH (często bardzo niskiej lub wysokiej). Ustabilizowanie pH mieszaniki na jednym, bezpiecznym dla warstwy malarskiej poziomie jest kluczowe.

⁶ W reakcji tej, zwanej chelatacją, tworzony jest chelat – niezwykle trwałe kompleksowe związki chemiczne składające się z chelatora i związanego z nim kationu metalu. Zdolność chelatorów do kompleksowania jonów metali jest wykorzystywana m.in. do odtruwania organizmu przy zatruciach metalami ciężkimi i do uzdatniania wody. Wśród najczęściej stosowanych związków chelatujących można wymienić kwas cytrynowy, EDTA i DTPA.

⁷ Richard Wolbers i Christopher Stavroudis, „Aqueous Methods for the Cleaning of Paintings,” w *The Conservation of Easel Paintings*, red. Joyce H. Stoner i Rebecca Rushfield (New York: Routledge, 2012), 505.

⁸ W MCP najczęściej stosuje się łagodne surfaktanty niejonowe, np. alkohole polioksyetylenowe. Ich „siła” działania uwarunkowana jest wartością HLB (balans hydrofilowo-lipofilowy) charakterystyczną dla danego środka. W oczyszczaniu obiektów zabytkowych najczęściej wybiera się surfaktanty o wartości HLB pomiędzy 10 a 22, np. EcosurfTM EH-6 i EH-9, Marlipal[®] 1618/25, Brij 35 i S100.

⁹ Emulsje tworzy się najczęściej przez dodatek alkoholu benzylowego, ale możliwe jest dodanie także innych rozpuszczalników.

¹⁰ Takich jak rozpuszczanie, solwatacja, dysocjacja elektrolityczna, chelatacja, micelizacja.

Dla każdej stosowanej substancji chemicznej przygotowuje się kilka wodnych roztworów wyjściowych o odpowiednim stężeniu¹¹ i różnej wartości pH. Najczęściej wybiera się zakres pH od 5,5 do 8,5¹², a przygotowane roztwory różnią się o 1 stopień wartości pH. W praktyce oznacza to, że dla jednej substancji, np. kwasu cytrynowego, wykonujemy cztery roztwory wyjściowe, które różnią się między sobą wartością pH: 5,5, 6,5, 7,5 i 8,5¹³. Do przygotowania roztworów wyjściowych zawsze stosujemy wodę destylowaną lub demineralizowaną. Tabela 1 (por. też il. 2) pomaga zobrazować otrzymany w ten sposób podstawowy zestaw roztworów MCP.

Wszystkie roztwory wyjściowe przechowuje się w opisanych, plastikowych butelkach. Większość substancji może być przechowywana latami bez zmiany właściwości¹⁴, co ułatwia ich stosowanie. W każdej chwili możemy sięgnąć po komponenty i wykorzystać je do sporządzenia mieszanin testowych. Należy pamiętać, że roztwory przyrządzone według przepisów z programu MCP są stężone i aby mogły być bezpiecznie wykorzystane do oczyszczania warstwy malarskiej, należy rozcieńczyć je czterema częściami wody destylowanej lub czterema innymi roztworami wyjściowymi MCP.

Przeprowadzanie testów. Aby utworzyć mieszanki testowe używa się po jednej części objętościowej każdego rodzaju roztworów wyjściowych, tj. jednej części wody destylowanej, jednej części odpowiedniego buforu, jednej części wybranego chelatora, jednej części surfaktantu i jednej części

¹¹ Stężenia obliczane są przez program komputerowy MCP na podstawie stałych fizycznych, równowagi reakcji chemicznych itp. Stężenie roztworów buforowych i roztworów chelatorów w docelowych mieszaninach równe jest 0,05 M, z kolei surfaktantów – dziesięciokrotnej wartości CMC charakterystycznej dla danego środka.

¹² Taki zakres pH jest ustalony jako bezpieczny w oczyszczaniu obiektów zabytkowych, w tym materiałów organicznych, np. olejnej warstwy malarskiej. Zbyt niskie lub zbyt wysokie pH może prowadzić do hydrolizy i degradacji materiałów. Inne wartości pH przyjmuje się m.in. w oczyszczaniu akrylowej warstwy malarskiej, tj. pH 5,0–6,5.

¹³ Wartość pH roztworów słabych kwasów lub słabych zasad modyfikujemy przed dodatek silnej zasady lub silnego kwasu, najczęściej 10% roztworu wodorotlenku sodu lub 10% roztworu kwasu solnego w takiej ilości, by uzyskać pożądane pH roztworu wyjściowego. Wartość należy mierzyć pH-metrem.

¹⁴ Zaleca się sporadyczne sprawdzanie i korygowanie pH tych mieszanin oraz kontrolowanie jakości roztworów. Niektóre z nich, np. roztwór chelatora: kwas cytrynowy/NaOH o pH 5,5, są podatniejsze na atak mikrobiologiczny. Najbardziej podatna na rozwój mikroorganizmów jest guma ksantanowa, nienadająca się do długiego przetrzymywania. Należy przygotowywać ją na bieżąco, przechowywać w lodówce, a do żelu dodawać odpowiedni konserwant, kompatybilny z innymi składnikami MCP – wśród zalecanych są Germaben II, FEOG, alkohol benzylowy.

Tabela 1. Roztwory wyjściowe w podstawowym zestawie Modular Cleaning Program

Komponent	Substancja chemiczna	Zależność od pH	Roztwory wyjściowe
Woda	Woda	Nie	Woda destylowana lub demineralizowana
Roztwory buforowe (bufory)	MES	Tak, inny roztwór dla każdego pH	Wodny roztwór buforowy (MES + NaOH) o pH 5,5
	Bis-tris		Wodny roztwór buforowy (Bis-tris + HCl) o pH 6,5
	Tris		Wodny roztwór buforowy (Tris + HCl) o pH 7,5
	Bicyna		Wodny roztwór buforowy (bicyna + NaOH) o pH 8,5
Związki kompleksujące (chelatory)	Kwas cytrynowy	Tak, inny roztwór dla każdego pH	Wodny roztwór kwasu cytrynowego (+ NaOH) o pH 5,5 Wodny roztwór kwasu cytrynowego (+ NaOH) o pH 6,5 Wodny roztwór kwasu cytrynowego (+ NaOH) o pH 7,5 Wodny roztwór kwasu cytrynowego (+ NaOH) o pH 8,5
Środki powierzchniowo czynne (surfaktanty)	Wybrany surfaktant, najlepiej niejonowy, np. Ecosurf EH-6 oraz Marlipal 1618	Nie	Wodny roztwór Ecosurf EH-6 Wodny roztwór Marlipal 1618/25
Substancje żelujące	Guma ksantanowa	Nie	7% roztwór gumy ksantanowej (ten sam dla każdego pH)
	Pemulen TR-2	Tak	2% roztwór Pemulenu TR-2 + TEA (trietanoloamina) o pH 6,5 2% roztwór Pemulenu TR-2 + TEA o pH 7,5 2% roztwór Pemulenu TR-2 + TEA o pH 8,5
Woda o dostosowanym pH do przemywania Woda destylowana + 5% kwas octowy + 5% woda amoniakalna		Tak	Modyfikowana woda o pH 5,5 Modyfikowana woda o pH 6,5 Modyfikowana woda o pH 7,5 Modyfikowana woda o pH 8,5

Źródło: oprac. własne, P. Węgrzyn.

żelu (il. 3). Jeśli rezygnuje się z którejś grupy komponentów¹⁵, należy zastąpić ją jedną częścią wody destylowanej, by mieszanka testowa zawsze składała się z pięciu części o takiej samej objętości. Wybrane roztwory buforu i chelatora zawsze muszą mieć tę samą wartość pH. Aby ułatwić sobie przeprowadzanie testów, można posłużyć się programem komputerowym MCP (il. 4).

Sporządzone według podanej zasady mieszanki testowe (il. 5) można wypróbować na warstwie malarskiej wymagającej oczyszczenia. Testy możemy wykonać płynnymi mieszankami lub – co jest częściej stosowane – zagęścić mieszaniny do postaci żelu, pracując nimi od razu lub pozostawiając na kilka, kilkanaście minut w zależności od potrzeby (na bieżąco sprawdzając efekt działania na powierzchnię malowidła lub usuwanego nawarstwienia). Warto mieć przygotowany zestaw kilkunastu, a nawet kilkudziesięciu 5–10-mililitrowych mieszanek testowych o różnym składzie i pH, by móc z łatwością wykonywać testy, bez konieczności przygotowywania ich na nowo za każdym razem. Sterylnie używany i przechowywany zestaw „małych żeli” (zob. il. 13 do Aneksu) może posłużyć od około sześciu miesięcy do nawet kilku lat, w zależności od składu i zastosowanej substancji żelującej¹⁶.

Testy zawsze rozpoczynamy od najłagodniej działających mieszanek – czyli o pH zbliżonym do pH warstwy malarskiej. Ponieważ pomiar pH oczyszczonej powierzchni często jest niemożliwy i może być niemiarodajny, zakłada się, że materiały zastosowane w malarstwie tradycyjnym na skutek starzenia i utleniania mają lekko kwaśny odczyn¹⁷. Dlatego testy zaczynamy od mieszanin o najuboższym składzie i pH 5,5, zwiększając stopniowo ich zdolność do rozpuszczania i usuwania zanieczyszczeń i niepożądanych materiałów, która rośnie wraz ze wzrostem pH¹⁸ i wraz z dodawaniem kolejnych składników –

¹⁵ Mieszanki MCP zawsze muszą zawierać w sobie roztwór buforowy, który utrzymuje ich wartość pH. Dodanie chelatora, surfaktantu i żelu nie jest obligatoryjne, jednak znacząco wpływa na efekt oczyszczania.

¹⁶ Bardziej odpowiedni do długiego przechowania jest żel Pemulen TR-2 (np. f. Kremer Pigmente). Żele na bazie gumy ksantanowej łatwo ulegają atakowi mikrobiologicznemu (zob. przyp. 14), wymagają konserwantu i przechowywania w lodówce.

¹⁷ Chris Stavroudis i Tiarna Doherty, „A Novel Approach to Cleaning II: Extending the Modular Cleaning Program to Solvent Gels and Free Solvents, Part 1,” *WAAC Newsletter* 29, nr 3 (2007): 11, https://restauratieschilderijen.nl/wp-content/uploads/2016/01/Modular-Cleaning-Program_A-Notel-Approach-to-Cleaning-II-Extending-the-Modular-Cleaning.pdf (dostęp 12 kwietnia 2024).

¹⁸ Utlenianie materiałów organicznych prowadzi do tworzenia się na ich powierzchni kwasowych grup funkcyjnych. Ponieważ kwasy reagują z zasadami, wyższe pH wodnej mieszanki zwiększy rozpuszczalność utlenionych materiałów w wodzie, zob. Chris Stavroudis, Tiarna Doherty, i Richard Wolbers, „A New Approach to Cleaning I: Using Mixtures of Concentrated

coraz silniej działających związków kompleksujących i środków powierzchniowo czynnych, aż do wprowadzenia rozpuszczalników organicznych.

Przemywanie. W każdym procesie oczyszczania warstwy malarskiej ważne jest, by dokładnie usunąć z jej powierzchni stosowane substancje. Pozostawione nawet niewielkie ilości żelu, detergentu lub chelatora mogą w dalszym ciągu reagować z warstwą malarską, prowadząc do jej degradacji¹⁹. W MCP do przemywania powierzchni po mieszankach używa się modyfikowanej wody o dostosowanym pH (ang. *adjusted water*), której pH jest takie samo jak pH wykorzystanego żelu, co pozwala na odpowiednie rozpuszczenie i zmycie wszystkich użytkowanych substancji²⁰. PH wody demineralizowanej jest bliskie 7. Aby zmodyfikować wodę do celów MCP dodaje się do niej niewielkie ilości wody amoniakalnej i kwasu octowego²¹ do chwili osiągnięcia pożądanej wartości pH. Tak jak w przypadku buforów i chelatorów, przygotowuje się cztery butelki modyfikowanej wody o czterech różnych wartościach pH (tab. 1). Obie substancje oraz powstała z nich sól są lotne, więc po odparowaniu nie pozostawiają śladu na obiekcie i nie wymagają dalszego wymywania²². Dla pewności czynność przemywania można powtórzyć kilka razy.

Woda do przemywania jest nie tylko dopasowana pod względem wartości pH, ale również siły jonowej²³, która jest równie istotnym parametrem. Przemywanie powierzchni czystą wodą demineralizowaną/destylowaną może mieć negatywny wpływ na warstwę malarską. Ponieważ woda jest względem niej hipotoniczna, może doprowadzać do jej pęcznienia i wypłukiwania wodoroztworzalnych składników farby²⁴. By tego uniknąć, do

Stock Solutions and a Database to Arrive at an Optimal Aqueous Cleaning System,” *WAAC Newsletter* 27, nr 2 (2005): 18, <https://cool.culturalheritage.org/waac/wn/wn27/wn27-2/wn27-205.pdf> (dostęp 12 kwietnia 2024).

¹⁹ Richard Wolbers, *Cleaning Painted Surfaces – Aqueous Methods* (London: Archetype Publications, 2000), 157–164.

²⁰ Christine Slottved Kimbriel i Jenny Rose, „The Modular Cleaning Program: First Impressions from a Four-day Course and Subsequent Implementation,” *WAAC Newsletter* 39, nr 2 (2017): 25, <https://www.semanticscholar.org/paper/The-Modular-Cleaning-Program%3A-First-Impressions-a/4f8c793d7890265d14f31470b6f2df12594172c4> (dostęp 12 kwietnia 2024).

²¹ Kilka kropel roztworów stężonych lub ok. 3–4 ml roztw. 5% na 100 ml wody destylowanej.

²² Chris Stavroudis, „The Modular Cleaning Program. Introduction and Theory. Online MCP Workshops” (prezentacja w czasie warsztatów online, maj 2020).

²³ W uproszczeniu – miara koncentracji jonów w roztworze.

²⁴ Stavroudis i Doherty, „The Modular Cleaning Program in Practice,” 143. Zagrożenie to jest większe w przypadku malarstwa akrylowego. W malarstwie tradycyjnym, olejnym lub temperowym, gdzie warstwa malarska tworzy zwartą, nieprzepuszczalną powłokę, a wodorozpuszczalne składniki otoczone są przez spoiwo, ryzyko ich wypłukiwania jest mniejsze, a kontrola siły jonowej może być pominięta.

wody demineralizowanej dodaje się taką ilość substancji (kwasu octowego i wody amoniakalnej), by uzyskać ich odpowiednie stężenie i toniczność bezpieczną dla oczyszczanej powierzchni, wykonując pomiar przewodnictwa elektrolitycznego roztworu. Wartość przewodnictwa elektrolitycznego (konduktancji) modyfikowanej wody do przemywania z MCP określa się na poziomie 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ dla malarstwa tradycyjnego, np. olejnego lub temperowego, i na poziomie 6000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ w przypadku oczyszczania materiałów bardziej wrażliwych na działanie wody, np. malarstwa akrylowego²⁵. Do pomiaru używa się konduktometru²⁶.

Zastosowanie żeli MCP. Wodne mieszanki czyszczące przygotowane na bazie roztworów wyjściowych MCP służą przede wszystkim do usuwania powierzchniowych zanieczyszczeń i materiałów wodoroztwarzalnych, jednak przy odpowiednim doborze komponentów sprawdzają się również przy usuwaniu silnie zdegradowanych werniksów żywicznych i starych nawarstwień olejnych.

Starzenie się materiałów organicznych (np. w olejnej warstwie malarskiej, werniksie naturalnym) związane jest z utlenianiem ich powierzchniowych warstw – cząsteczki na powierzchni materiałów łączą się z tlenem z powietrza, czego wynikiem jest zmiana składu chemicznego tych materiałów. Utlenianie powoduje, że na powierzchni tworzą się nowe związki – od alkoholi, przez ketony i aldehydy, aż po kwasy karboksylowe. Im starsza warstwa malarska, tym więcej tlenu przyłącza się do materiału, który staje się bardziej kwaśny i bardziej polarny, zmieniając swoje właściwości z hydrofobowych na hydrofilowe. Ten proces zwiększa więc zdolność wody do rozpuszczania tych materiałów. Ponadto zwiększone właściwości polarne potęgują przyciąganie zanieczyszczeń, a degradacja i zakwaszenie materiałów sprzyja powstawaniu soli na ich powierzchni w kontakcie z alkalicznym otoczeniem. W takiej sytuacji zastosowany wodny roztwór o podwyższonym pH (kontrolowanym przez dodanie bufora i z dodatkiem odpowiedniego chelatora i surfaktantu)

²⁵ Pomiar konduktancji warstwy malarskiej, podobnie jak pomiar pH, choć niezbyt miarodajny, jest możliwy w kropli wody destylowanej lub bloczku agarozы przytrzymanych na powierzchni warstwy malarskiej przez 1–2 min. Dla spoiwa olejnego otrzymuje się z reguły wartości rzędu 50–300 $\mu\text{S}/\text{cm}$, a dla farb akrylowych 300–6000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Zob. Wolbers i Stavroudis, „Aqueous Methods for the Cleaning of Paintings,” 502.

²⁶ Przyrząd mierzy w rzeczywistości przewodnictwo elektrolityczne roztworów, a nie siłę jonową, jednakże w uproszczeniu przewodnictwo zależy od siły jonowej – im większe stężenie jonów, tym większe przewodnictwo elektrolityczne.

z powodzeniem może usunąć postarzone materiały organiczne bez konieczności wzmacniania mieszanek rozpuszczalnikami organicznymi²⁷.

Z kolei przy usuwaniu współczesnych retuszy, niezdegradowanych werniksów, przemałowań, lakierów na bazie żywic syntetycznych oraz innych materiałów nierozpuszczalnych w wodzie dodanie do mieszanek odpowiedniego rozpuszczalnika organicznego²⁸ z reguły będzie konieczne. W tym celu najczęściej stosuje się alkohol benzylový – rozpuszczalnik z grupy alkoholi aromatycznych²⁹ o niskiej szkodliwości, który z mieszanek MCP tworzy emulsje o jednolitej konsystencji, a dzięki swojej budowie chemicznej jest dobrym rozpuszczalnikiem farb, lakierów, wosków, żywic naturalnych i epoksydowych. W zależności od pożądanej siły działania możemy dodać go do mieszanek w ilości od kilku kropel³⁰ do około 20% objętości przygotowanych żeli³¹. Tym samym, modyfikując nieco jedną mieszanekę, możemy wpływać na stopień rozpuszczania poszczególnych nawarstwień, kontrolując cały proces oczyszczania od etapu usuwania powierzchniowych zanieczyszczeń, przez częściowe usunięcie utlenionych werniksów, aż po całkowite usunięcie niepożądanych nawarstwień, takich jak żywiczne i olejne retusze, olejne przemałowania, werniksy naturalne, lakiery itp. Niektóre z wymienionych możliwych zastosowań omawianego systemu Modular Cleaning Program przybliżą przykłady w dalszej części artykułu.

MCP w praktyce – zastosowanie na Wydziale Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki ASP w Krakowie

W ostatnich dwóch latach do praktyki konserwatorskiej Wydziału Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki (WKiRDS) krakowskiej Akademii Sztuk Pięknych

²⁷ Uproszczony model starzenia się materiałów organicznych na podstawie: Wolbers, *Cleaning Painted Surfaces*, 158–160; Wolbers i Stavroudis, „Aqueous Methods for the Cleaning of Paintings,” 503, 517; oraz Stavroudis i Doherty, „A Novel Approach to Cleaning II,” 11.

²⁸ Należy wybierać te rozpuszczalniki, które nie mieszają się z wodą lub mieszają w ograniczonym stopniu. Tylko w takim połączeniu możliwe będzie utworzenie emulsji. Rozpuszczalniki polarne, mieszające się z wodą, takie jak etanol i aceton, utworzą z mieszaniną roztwór, a nie dwufazowy układ.

²⁹ Alkohol benzylový składa się z hydrofobowej grupy benzylový z pierścieniem aromatycznym i hydrofilowej grupy karboksylowej -OH. Jest polarnym rozpuszczalnikiem, który średnio miesza się z wodą.

³⁰ W tej ilości będzie pełnił funkcję ko-rozpuszczalnika (ang. *cosolvent*). Dodanie ko-rozpuszczalników do wodnych mieszanin MCP (do 5% objętości) zwiększa w dużym stopniu ich skuteczność, wpływając na silniejsze rozpuszczanie usuwanych nawarstwień.

³¹ Po dodaniu zbyt dużej ilości alkoholu benzylový mieszanina zacznie się rozdzielać.

został wprowadzony system oczyszczania warstwy malarskiej za pomocą środków wodnych – Modular Cleaning Program. Narzędzie to wykorzystywane jest obecnie w kilku pracowniach konserwatorskich jako jedna z opcji przy usuwaniu zanieczyszczeń i niepierwotnych nawarstwień z warstwy malarskiej obrazów sztalugowych i rzeźb, jak również do oczyszczania obiektów sztuki współczesnej.

Pomysłodawczynią zastosowania MCP na WKiRDS była chemiczka i konserwatorka malarstwa Justyna Kędziora. Zaproponowała ona wykorzystanie metod wodnych do usuwania retuszy olejnych szesnastowiecznego obrazu olejnego w trakcie przygotowywania swojego dyplomu magisterskiego w 2020 roku³², a następnie poprowadziła warsztaty na temat MCP dla Koła Naukowego na WKiRDS. Pod wpływem jej działalności system zastosowały i opisały kolejne dwie dyplomantki – Dagmara Mikler (usuwanie nawarstwień z malowideł ściennych)³³ oraz autorka tej części artykułu – Paulina Węgrzyn (usuwanie przemalowań olejnych z obrazu temperowego)³⁴. Od 2022 roku omawiany program zaczął być szerzej używany i dostosowywany do potrzeb pracowni WKiRDS. W pierwszej kolejności sporządzono zestaw roztworów wyjściowych i podjęto próby z żelami MCP w Pracowni Konserwacji i Restauracji Malowideł na Drewnie, gdzie w ramach zajęć praktycznych testowana była skuteczność metody w odniesieniu do usuwania różnorodnych nawarstwień. Następnie we współpracy z zespołem chemików³⁵ wprowadzono zagadnienia teoretyczne oraz laboratoria odpowiadające tematyce MCP do programu IV roku studiów na WKiRDS. Równolegle metoda została przyjęta w Pracowni Konserwacji Sztuki Współczesnej³⁶, gdzie ze względu na problematyczność materiałów i często wysoką wrażliwość warstwy malarskiej zastosowanie MCP do oczyszczania jest wysoko skutecznym rozwiązaniem. W tym samym czasie omawiany system wykorzystano w kilku kolejnych realizacjach konserwatorskich w ramach prac magisterskich – obok metod rozpuszczalnikowych – jako ich bezpieczniejszą alternatywę lub często jako jedyną skuteczną opcję przy usuwaniu bardziej uciążliwych nawarstwień.

³² Justyna Kędziora, „Wodne metody oczyszczania malowideł sztalugowych.”

³³ Dagmara Mikler, „Transfery malowideł ściennych z kamienicy przy ulicy Sławkowskiej 18 w Krakowie. Rekonstrukcja cyfrowa fryzu na podstawie prac badawczych” (praca magisterska, Akademia Sztuk Pięknych w Krakowie, 2020).

³⁴ Paulina Węgrzyn, „Metody badań obrazów sztalugowych na podobrazii drewnianym na przykładzie analizy i konserwacji obrazu z przedstawieniem ‘Matki Boskiej Hermanickiej’ (XVII w.)” (praca magisterska, Akademia Sztuk Pięknych w Krakowie, 2020).

³⁵ Dr Łucja Rodzik-Czałka, dr Anna Jasińska, dr Michał Płotek.

³⁶ Prowadzonej przez Kingę Olesiejuk i Oskara Hanuska.

Niniejszy artykuł jest owocem współpracy nawiązanej z sześcioma dyplomantkami, realizującymi swoje prace w latach 2022/2023. W dalszej jego części zaprezentowane zostaną próby zastosowania MCP (te udane i te mniej efektywne) przy oczyszczaniu i usuwaniu nawarstwień z różnorodnych obiektów zabytkowych z zakresu tradycyjnego malarstwa sztalugowego na drewnie i płótnie, rzeźby drewnianej i kamiennej oraz sztuki współczesnej.

Przykład I:

Usuwanie powierzchniowych zanieczyszczeń z temperowej warstwy malarskiej elementów dawnego ikonostasu (XVII w.). Autorka: Zuzanna Borek

Przedmiotem pracy magisterskiej Zuzanny Borek³⁷ był zespół ikon ze zbiorów Muzeum Narodowego Ziemi Przemyskiej w Przemyślu, który kiedyś stanowił integralną, centralną część ikonostasu (il. 6: a) w cerkwi pw. św. Sawy w Woli Korzenieckiej, nieistniejącej od 1964 roku. Analizowane obiekty: siedemnastowieczne ażurowe carskie wrota z medalionami obrazującymi Zwiastowanie i Czterech Ewangelistów, ościeża z postaciami św. Jana Złotoustego i św. Bazylego Wielkiego, podłucze z przedstawieniem Matki Boskiej Znamienie w otoczeniu aniołów oraz krucyfiks to najcenniejsze i najstarsze zachowane elementy dawnego ikonostasu. Pod koniec lat pięćdziesiątych XX wieku obiekty te przeniesiono do muzeum, cerkiew św. Sawy zaś, opuszczona po drugiej wojnie światowej, zawaliła się.

Celem działań konserwatorskich było przywrócenie wartości estetycznych i spójności carskim wrotom, ościeżom i podłuczu, co wymagało kompleksowego spojrzenia oraz wyboru jednej koncepcji dla całego zespołu. Istotny etap prac stanowiło oczyszczanie pociemniałej warstwy malarskiej z powierzchniowego brudu, pozostałości wosku i poprzednich temperowych uzupełnień. Priorytetem było przywrócenie intensywności i świetlistości barw przy jednoczesnym zachowaniu autentycznego charakteru ikon z pierwszej połowy XVII wieku, namalowanych z wykorzystaniem tłustej tempery, charakterystycznej dla tego stulecia. Zastosowane przez artystę różnorodne techniki, takie jak ekspresyjne impasty i subtelne olejne laserunki, wymagały tyle skutecznej, ile delikatnej metody oczyszczania. Dlatego też istotnym czynnikiem przy wyborze metod i środków była możliwość stopniowania siły ich działania.

Próby oczyszczania przeprowadzono na ościeżu z wizerunkiem św. Bazylego Wielkiego. Do testowania wybrano rąbek tkaniny polistaurionu, tak, aby móc zweryfikować działanie rozpuszczalników na warstwie malarskiej

³⁷ Zuzanna Borek, „Zagadnienia badawcze dotyczące elementów dawnego ikonostasu z cerkwi pw. św. Sawy w Woli Korzenieckiej” (praca magisterska, Akademia Sztuk Pięknych w Krakowie, 2023).

zawierającej zarówno jasne, jak i na ciemne pigmenty (il. 6: b). W kolejnych próbach wykorzystano kilka rozpuszczalników organicznych oraz system Modular Cleaning Program. Wykonane testy przedstawiono w tabeli 2. Po analizie efektów wszystkich przeprowadzonych prób wybrano żel zawierający mieszaninę roztworu buforowego, chelatora i surfaktantu z bazy MCP o składzie: 1 część roztworu buforowego MES/NaOH o pH 5,5, 1 cz. roztworu kwasu cytrynowego/NaOH o pH 5,5, 1 cz. roztworu surfaktantu Ecosurf EH-6, 1 cz. wody demineralizowanej, 1 cz. gumy ksantanowej.

Tabela 2. Próby oczyszczania warstwy malarskiej – ościeża z wizerunkiem św. Bazylego Wielkiego

Nr	Testowany środek	Rezultat i uwagi
1	Alkohol izopropylowy	Dobry efekt, zabrudzenia zostały częściowo usunięte
2	Alkohol benzylowy	Znikomy efekt, zabrudzenia nie zostały usunięte
3	Alkohol etylowy	Niepożądany efekt – zbyt silne działanie
4	Żel MCP nr 29 o składzie: 1 cz. roztw. buforowego MES/NaOH pH 5,5 1 cz. roztw. kwasu cytrynowego/NaOH pH 5,5 1 cz. roztw. surfaktantu Brij S100 1 cz. wody demineralizowanej 1 cz. gumy ksantanowej	Dobry efekt, ale słabsze działanie od żelu zastosowanego w próbie nr 5
5	Żel MCP nr 13 o składzie: 1 cz. roztw. buforowego MES/NaOH pH 5,5 1 cz. roztw. kwasu cytrynowego/NaOH pH 5,5 1 cz. roztw. surfaktantu Ecosurf EH-6 1 cz. wody demineralizowanej 1 cz. gumy ksantanowej	Bardzo dobry efekt, warstwa malarska jest oczyszczona, a przy tym niepozabawiona pierwotnego charakteru
6	Żel MCP nr 5 o składzie: 1 cz. roztw. buforowego MES/NaOH pH 5,5 1 cz. roztw. kwasu cytrynowego/NaOH pH 5,5 2 cz. wody demineralizowanej 1 cz. gumy ksantanowej	Dobry efekt, ale słabsze działanie od żelu zastosowanego w próbie nr 5
7	Żel MCP nr 1 o składzie: 1 cz. roztw. buforowego MES/NaOH pH 5,5 3 cz. wody demineralizowanej 1 cz. gumy ksantanowej	Dobry efekt, ale słabsze działanie od żelu zastosowanego w próbie nr 5
8	Modyfikowana woda o pH 7,5	Brak efektu
9	Modyfikowana woda o pH 5,5	Brak efektu

Źródło: oprac. własne, Z. Borek.

Obiekty oczyszczano stopniowo, kierując się kształtami plam barwnych, które naturalnie występowały w kompozycjach. Dzięki temu uniknięto widocznych granic między poszczególnymi partiami. Żel aplikowano pędzlem (il. 6: c) i pocierano nim powierzchnię warstwy malarskiej, aby usunąć brud i wosk znajdujące się w zagłębieniach farby. Nadmiar żelu z zanieczyszczeniami usuwano watą, a następnie neutralizowano modyfikowaną wodą o takim samym pH (pH 5,5) (il. 6: d). W miejscach szczególnie zabrudzonych do mieszaniny dodawano niewielką ilość ko-rozpuszczalnika – alkoholu benzylowego (5% i 10% objętości żelu). Tak przygotowana emulsja bardzo dobrze sprawdzała się przy oczyszczaniu impastów, zwłaszcza na twarzach i dłoniach postaci. Stosowano ją również do usuwania pociemniałych temperowych uzupełnień warstwy malarskiej, dodanych podczas poprzedniej konserwacji w latach siedemdziesiątych XX wieku (il. 6: e). Jedynym elementem zespołu, przy którym nie użyto żelu MCP były carskie wrota, gdzie ze względu na dużą ilość srebrzeń zrezygnowano z metody wodnej. W zamian zastosowano dimetylosulfotlenek, którego działanie zatrzymywano acetonem.

Oczyszczanie z wykorzystaniem Modular Cleaning Program spełniało założenia konserwacji omawianego zespołu ikon. Było bardziej czasochłonne niż oparte na tradycyjnych, silniej działających rozpuszczalnikach, jednak pozwalało na znacznie większą kontrolę, stopniowanie i weryfikację skuteczności działań. Użycie środków wodnych sporządzonych na bazie receptur dostępnych w MCP zapewniło harmonijne efekty oczyszczania warstwy malarskiej i stanowiło dobre przygotowanie do kolejnych etapów konserwacji.

Przykład II:

Oczyszczanie powierzchni asamblażu Władysława Hasióra wodnymi roztworami MCP. Autorka: Julia Kuźniar

Obiekt zatytułowany *Wypędzenie z Raju* autorstwa Władysława Hasióra (il. 7: a), należący do zbiorów Muzeum Tatrzańskiego w Zakopanem, był przedmiotem pracy magisterskiej Julii Kuźniar³⁸. Powstał w 1970 roku w technice asamblażu. Tworząc go artysta wykorzystał powstałą wcześniej zabytkową drewnianą figurę, przedstawiającą najprawdopodobniej Archanioła Michała, datowaną na drugą połowę XIX wieku. Dodał do niej przedmioty

³⁸ Julia Kuźniar, „Zabytkowa rzeźba jako element ready-made w sztuce współczesnej. Problematyka konserwatorska asamblażu ‘Wypędzenie z Raju’ Władysława Hasióra ze zbiorów Muzeum Tatrzańskiego w Zakopanem” (praca magisterska, Akademia Sztuk Pięknych w Krakowie, 2023).

gotowe (ang. *ready-made*): metalowe kosy i widły, rozciętą foremkę do ciasta, widelec, zabawkowe samolociki, elementy z futra, rękawice baranie, szklane oczy oraz sztylet i tarczę z tworzywa sztucznego.

Na figurze znajdują się dwie warstwy malarskie o różnej chronologii. Pierwsza, dziewiętnastowieczna, ma spoiwo najprawdopodobniej olejno-żywiczne. Zawarte w niej pigmenty, takie jak biel barytowa i cynkowa, zielen chromowa, były stosowane powszechnie w XIX stuleciu³⁹. Drugą warstwę stanowi przemalowanie Władysława Hasiora, najprawdopodobniej z początkowej fazy prac przy asamblażu. Artysta użył farb w sprayu, w kolorze srebrnym, złotym oraz czarnym, które były dostępne na rynku w latach siedemdziesiątych. Badanie wykazało, że spoiwem jest żywica fenolowo-formaldehydowa lub jej pochodna⁴⁰.

Powierzchnia asamblażu przed wykonaniem prac konserwatorskich była silnie zabrudzona. Oczyszczenie figury oraz elementów *ready-made* było jednym z ważniejszych zabiegów konserwatorskich, ponieważ miało bezpośredni wpływ na zmianę jego estetycznego odbioru. Przemalowania – mimo że wtórne dla dziewiętnastowiecznej rzeźby – były efektem działania artysty, nie podlegały więc usunięciu.

Wykonano próby oczyszczenia powierzchni mieszaninami z programu Modular Cleaning Program (il. 7: b i 7: c). Zastosowanie tego systemu daje szereg możliwości i kombinacji w łączeniu różnych środków. Ze względu na skomplikowaną formę figury, zawierającą wiele zagłębień (choćby pomiędzy łuskami zbroi), wybrano wodne mieszaniny. Nie zdecydowano się na dodanie żelu, który mógłby być potem trudny do usunięcia.

Po wykonaniu prób (tab. 3) stwierdzono, że najlepsze rezultaty przyniosły: modyfikowana woda o pH 7,5 oraz dwie mieszaniny – z próby nr 5 (4 części wody demineralizowanej i 1 cz. roztworu niejonowego surfaktantu Ecosurf EH-6) oraz z próby nr 9 (1 cz. roztworu buforowego Tris/HCl o pH 7,5, 2 cz. wody demineralizowanej, 1 cz. roztworu Ecosurf EH-6 i 1 cz. roztworu kwasu cytrynowego / NaOH o pH 7,5). Mieszaniny te dobrze usuwały wszystkie zabrudzenia powierzchniowe i nie uszkadzały warstwy malarskiej.

³⁹ Analizę spoiwa wykonała dr Maria Goryl, analizę pigmentów wykonał dr Jacek Bagniak, pracownicy Wydziału Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki Akademii Sztuk Pięknych w Krakowie (dalej: WKiRDS ASP Kraków).

⁴⁰ Badanie spoiwa wykonał dr Jacek Bagniak, WKiRDS ASP Kraków.

Tabela 3. Próby oczyszczania warstwy malarskiej asamblażu metodą MCP

Nr	Testowana mieszanka	Rezultat i uwagi
1	Modyfikowana woda o pH 6,5	Mało skuteczne działanie, nie uszkadza warstwy malarskiej
2	Modyfikowana woda o pH 7,5	Skutecznie usuwa zabrudzenia powierzchniowe, nie uszkadza warstwy malarskiej
3	Modyfikowana woda o pH 8,5	Słaba skuteczność, nie uszkadza warstw malarskich
4	Modyfikowana woda o pH 9,5	Słaba skuteczność, nie uszkadza warstw malarskich
5	4 cz. wody demineralizowanej 1 cz. roztw. surfaktantu Ecosurf EH-6	Dobrze usuwa zabrudzenia , nie uszkadza warstwy malarskiej
6	4 cz. wody demineralizowanej 1 cz. roztw. surfaktantu Tween 20	Średnia skuteczność, nie uszkadza warstw malarskich
7	4 cz. wody demineralizowanej 1 cz. roztw. surfaktantu Marlipal 1618/25	Średnia skuteczność, nie uszkadza warstw malarskich
8	4 cz. wody demineralizowanej 1 cz. roztw. surfaktantu Brij S100	Dobrze usuwa słabo związane warstwy zanieczyszczeń, nieskuteczny w miejscach bardziej tłustych zabrudzeń
9	1 cz. roztw. buforowego Tris/HCl o pH 7,5 2 cz. wody demineralizowanej 1 cz. roztw. surfaktantu Ecosurf EH-6 1 cz. roztw. kwasu cytrynowego/NaOH o pH 7,5	Dobrze usuwa wszystkie zabrudzenia powierzchniowe, nie uszkadza warstwy malarskiej

Źródło: oprac. własne, J. Kuźniar.

Wykonane zostały także próby, które nie przyniosły oczekiwanych rezultatów. Woda o dostosowanym pH – kolejno: o pH 6,5; 8,5; 9,5 – wykazywała słabą skuteczność, ale nie uszkadzała warstw malarskich. Mieszaniny z dodatkiem innych surfaktantów, takich jak Tween 20 oraz Marlipal 1618/25, wykazywały średnią skuteczność – nie usuwały bardziej związanych, tłustych zabrudzeń. Innym skutecznie działającym surfaktantem był wodny roztwór Brij S100, jednak zdecydowano się na wybór łagodniejszego środka – Ecosurf EH-6.

W celu oczyszczenia silnych tłustych zabrudzeń fragmentów rzeźby ostatecznie zdecydowano się zastosować mieszaninę nr 9, czyli tę z dodatkiem

kwasu cytrynowego i Ecosurf EH-6. Słabo związane warstwy zabrudzeń oczyszczono podobnym nieco słabszym roztworem – zastąpiono w nim 1 część kwasu cytrynowego 1 częścią wody demineralizowanej.

Oczyszczane powierzchnie po wykonaniu zabiegów przemywano modyfikowaną wodą o pH 7,5 (czyli takim, jaki miał stosowany roztwór) w celu dokładnego zmycia użytych środków. Po usunięciu zabrudzeń na nogach i tunice uwidoczniła się intensywność zielonych fragmentów rzeźby (il. 7: d i 7: e).

Przykład III:

Usuwanie przemalowań olejnych z olejnego obrazu z przedstawieniem Piety (XVIII w.). Autorka: Monika Olczyk

Praca magisterska Moniki Olczyk⁴¹ dotyczyła rozwarstwienia dwóch malowideł sztalugowych mających jedno wspólne podobrazie drewniane. Właścicielem obiektu, przy którym wykonano prace jest klasztor Ojców Paulinów na Skałce w Krakowie.

Pierwotne, spodnie malowidło – *Portret szlachcianki herbu Ostoja* datowany na drugą połowę XVI wieku w przeszłości zamalowano, tworząc na nim w XVIII wieku sakralny wizerunek Piety. *Portret szlachcianki* wykonany został w technice tempery na podobrazu z drewna lipowego pokrytego zaprawą klejowo-kredową. Przedstawienie Piety, namalowane w technice olejnej, restaurowano w przeszłości trzy razy, czego skutkiem był skomplikowany układ nawarstwień technologicznych (il. 8: a).

Pierwsza ingerencja malarska w wygląd Piety objęła zmianę treści inskrypcji. Wyniki badań nie potwierdziły przemalowań w obrębie postaci Matki Boskiej i Chrystusa. Drugie przemalowanie całkowicie zakryło pierwotne przedstawienie Piety. Warstwa malarska przemalowania składała się z bieli ołowiowej, indyga, cynobru, czerni roślinnej oraz zieleni paryskiej (szwajnfurckiej). Badanie spoiwa metodą FT-IR⁴² wykazało obecność białka oraz prawdopodobieństwo występowania żywicy naturalnej i oleju. Ostatnie, trzecie przemalowanie w technice olejnej wprowadziło niewielką zmianę kolorystyki obrazu. Objęło głównie nimb, tło oraz miejsca uzupełnień ubytków

⁴¹ Monika Olczyk, „Rozwarstwianie dwóch malowideł sztalugowych na jednym podobrazu drewnianym: ‘Portret szlachcianki herbu Ostoja’ (2. poł. XVI w.) i ‘Pieta’ (XVIII w.) z klasztoru Ojców Paulinów w Krakowie” (praca magisterska, Akademia Sztuk Pięknych w Krakowie, 2023).

⁴² Analizę spoiw użytych w obiekcie metodą spektroskopii w podczerwieni FT-IR wykonali dr Michał Płotek i dr Łucja Rodzik-Czałka, WKiRDS ASP Kraków.

zaprawy. W warstwie tej zidentyfikowano biel cynkową z dodatkiem litoponu oraz żółcień chromowo-ołowiową⁴³.

Przed przystąpieniem do zabiegu rozwarstwiania należało zdjąć wszystkie trzy warstwy przemalowań, aby pierwotne przedstawienie Piety zbudowane było z jednej, spójnej technologicznie warstwy malarskiej. Pozostawienie przemalowań skutkowałoby obecnością nierównomiernych nawarstwień o różnych spoiwach. Odmienne technologicznie warstwy malarskie inaczej by reagowały na działanie rozpuszczalnika używanego do rozmiękczenia malowidła w trakcie rozwarstwiania, komplikując przebieg prac.

Przy usuwaniu przemalowań posłużono się trzema technikami: Modular Cleaning Program (MCP), metodą chemiczną stosując dimetyloformamid (DMF) oraz mechaniczną z użyciem skalpela. Każda z technik została poprzedzona próbami oraz dostosowana do wybranych fragmentów obrazu.

Usuwanie przemalowania rozpoczęto od tła obrazu, zdejmując warstwę malarską przez zmywanie jej wacikiem zwilżonym DMF. Jasne elementy przedstawienia, takie jak ciało Chrystusa i chusta Matki Boskiej, nie poddawały się działaniu rozpuszczalnika, natomiast ciemne partie wykazywały tendencję do tworzenia się drobnej siatki spękań w cienko malowanej warstwie farby. Następnie podjęto próbę mechanicznego usuwania późniejszych nawarstwień za pomocą skalpela. Technika ta bardzo dobrze sprawdziła się w usuwaniu laserunkowych przemalowań z twarzy Matki Boskiej. Na pozostałych fragmentach obrazu użycie skalpela powodowało powstawanie niewielkich ubytków warstwy malarskiej.

Aby znaleźć odpowiedni i bezpieczny dla obiektu sposób pozbycia się przemalowań, wykonano próby zastosowania mieszanin z MCP. W tym celu na cztery niewielkie fragmenty u dołu obrazu naniesiono żele i emulsje sporządzone według odmiennych przepisów (tab. 4, il. 8: b). Do przeprowadzenia doświadczenia wybrano jasne przemalowanie na ciele Chrystusa, niepodatne na działanie nawet tak silnie wpływających na spoiwa warstw malarskich rozpuszczalników jak DMF, DMSO lub zmywacz do lakierów Svernikem Universale f. EcolKem⁴⁴.

⁴³ Chemiczne rozpoznanie pobranych próbek wybranych pigmentów badanych warstw malarskich wykonały mgr Anna Jasińska oraz mgr Anna Jurczyk. Dodatkowo informację na temat rodzajów pigmentów uzupełniło badanie MA-XRF wykonane przez dr Marię Goryl, WKiRDS ASP Kraków.

⁴⁴ Mieszanina rozpuszczalników organicznych o składzie niepodanym przez producenta.

Tabela 4. Skład mieszanek MCP o pH 8,5 zastosowanych do próby usunięcia przemalowań *Piety*

Skład / Próby	1	2	3	4
Woda destylowana	+	+	+	+
Roztwór buforowy bityna/NaOH o pH 8,5	+	+	+	+
Roztwór kwasu cytrynowego/NaOH o pH 8,5	+	+	+	+
Roztwór surfaktantu Brij S-100	+	+	+	+
Roztwór deoksycholanu sodu	+	+	+	-
Pemulen TR-2	+	+	+	-
Guma ksantanowa	-	-	-	+
Wybrany alkohol (20% objętości mieszanin)	-	Benzyłowy	n-butyłowy	Benzyłowy

Źródło: oprac. własne, M. Olczyk.

Wymieniona w tabeli 4 mieszanina nr 1 jest wodnym żelem, natomiast mieszanki nr 2–4 są emulsjami ze względu na dodatek średnio mieszającego się z wodą rozpuszczalnika organicznego (alkoholu benzyłowego lub butylowego). Różnice pomiędzy próbami polegały na zastosowaniu innych surfaktantów, rodzaju substancji żelującej i alkoholu. Wybrane mieszaniny nakładano za pomocą pędzla na powierzchnię usuwanej warstwy i pozostawiano na maksymalnie 10 minut. Miejsce po usunięciu żelu/emulsji przemycano wodą o pH 8,5. Najlepszy efekt przyniosło zastosowanie mieszaniny nr 4: pozostawienie emulsji na 10 minut pozwalało na usunięcie wierzchniej warstwy przemalowania torsu Chrystusa bez uszkodzenia pierwotnej warstwy malarskiej.

Wybraną emulsję przetestowano na pozostałych elementach kompozycji, różniących się kolorem i grubością warstwy malarskiej. Średni czas działania na ciemnych obszarach, takich jak szata Matki Boskiej, wynosił około 7 minut, natomiast na jasnych powierzchniach, malowanych grubsza warstwą farby, około 10 minut (il. 8: c i 8: d).

Zastosowanie MCP znacznie usprawniło proces zdejmowania trzech warstw przemalowań, a przy tym pozwoliło na kontrolowanie przebiegu pracy dzięki możliwości różnicowania czasu działania emulsji na różne fragmenty kompozycji *Piety*. Jeśli przewidziany czas w danym miejscu okazywał się niewystarczający, emulsja mogła być nakładana ponownie. Po usunięciu przemalowań obraz został ponownie zbadany. Bez nawarstwień spodnia kompozycja (*Portret szlachcianki*) została lepiej uwidoczniiona na rentgenogramie, zwiększając szanse powodzenia zabiegu rozwarstwiania.

Przykład IV:

**Próba usunięcia nawarstwień z olejnego obrazu na płótnie
autorstwa Włodzimierza Tetmajera (*Scena rodzajowa na wsi*, 1889 r.)**

Autorka: Anna Litwin

W ramach pracy magisterskiej Anny Litwin⁴⁵ wykonana została konserwacja i restauracja obrazu Włodzimierza Tetmajera *Scena rodzajowa na wsi* (1889, olej na płótnie) ze zbiorów Muzeum Śląskiego w Katowicach (il. 9: a).

Stan zachowania obrazu można było określić jako zły. W przeszłości był co najmniej trzykrotnie konserwowany; na licu obrazu występowały dwa rodzaje rozległych retuszy (olejne i olejno-żywiczne), trzy rodzaje kitów woskowych i woskowo-kredowych, pożółkły werniks i zabrudzenia. Pierwotna warstwa malarska była pokryta liczną siatką spękań i miseczkowatymi odspojeniami warstwy malarskiej, a na odwrocie obrazu znajdowała się masa emulsyjna. Aby wykonać prace kluczowe dla warstwy malarskiej, należało najpierw usunąć z lica wszystkie nawarstwienia z jednoczesnym podklejaniem łusek warstwy malarskiej uwalnianych spod kitów i retuszy. Dopiero wówczas możliwe było usunięcie masy z odwrocia i przeprowadzenie kolejnych działań konserwatorskich. Prace związane z usuwaniem nawarstwień na licu prowadzone były wieloetapowo i wymagały wykorzystania różnych, wzajemnie dopełniających się metod chemicznych i mechanicznych.

W pierwszej kolejności wykonano próby z rozpuszczalnikami organicznymi (il. 9: c). Najlepsze rezultaty dało użycie dimetylosulfotlenku DMSO (również w mieszaninie z white spiritem), dimetyloformamidu DMF oraz etanolu. Wszystkie trzy substancje nie naruszały pierwotnej warstwy malarskiej

⁴⁵ Anna Litwin, „Konserwacja i restauracja obrazu Włodzimierza Tetmajera ‘Scena rodzajowa na wsi’ z 1889 roku z Muzeum Śląskiego w Katowicach. Próba ustalenia palety malarskiej artysty oraz usuwanie masy emulsyjnej z odwrocia obrazu przy użyciu nanokompozytowego organożelu pNIPA-LAP” (praca magisterska, Akademia Sztuk Pięknych w Krakowie, 2023).

i bardzo dobrze sprawdzały się przy usuwaniu stosunkowo cienkich nawarstwień, natomiast w ich grubszych partiach wymagały wielokrotnego użycia.

Ze względu na stan zachowania obrazu i dążenie do jak najmniejszego przesycania go rozpuszczalnikami, a także mając na uwadze toksyczność rozpuszczalników organicznych, zdecydowano o podjęciu próby użycia metod pozwalających na zastosowanie środków wodnych. W tym celu wykorzystano Modular Cleaning Program (tab. 5, il. 9: b)⁴⁶. Najlepsze rezultaty przyniosło nałożenie wodnych żeli nr 11 i 19 – obydwie żele najlepiej spośród wypróbowanych mieszanin usuwały powierzchniowe zabrudzenia warstwy malarskiej i częściowo, etapami (nakładane wielokrotnie) usuwały grubsze kity z retuszem. Wykazywały one jednak słabsze działanie w porównaniu z rozpuszczalnikami organicznymi. Ze względu na wrażliwą pierwotną warstwę malarską trudno było ocenić ich penetrację w głąb warstw, co wiązało się z pozostawianiem żeli na pewien czas na danym obszarze. Przy jednorazowym nałożeniu żele nie usuwały wszystkich nawarstwień z opracowywanej powierzchni – a używanie ich kilkakrotnie w jednym miejscu narażało osłabioną warstwę malarską na jej naruszenie i „wymycie” – zawarta w żelach woda po parokrotnej aplikacji mogła rozmywać warstwę zaprawy, szczególnie w obszarach wokół jej ubytków. Ponadto dla uzyskania lepszych rezultatów w usuwaniu zabrudzeń i kitów wymagały one pomocy w formie wzmożonych działań mechanicznych (wacikiem zwilżonym wodą o zmodyfikowanym pH). Pozostałe próby z wodnymi żelami MCP wykazały zbyt słabe ich działanie, ponadto na skutek ich zastosowania pojawiały się zabielenia warstwy malarskiej.

Ostatecznie do całościowego usunięcia brudu i pożółkłego werniksu ze względu na szybkość reakcji i najlepszy jej efekt zastosowano wytypowane po próbach rozpuszczalniki organiczne (il. 9: c). Natomiast w miejscach, gdzie występowały wielowarstwowe, najgrubsze kity i retusze, a w nich były widoczne zatopione łuski warstwy malarskiej, zdecydowano się na wykorzystanie sprawdzonych dwóch żeli. Działano etapowo: najpierw żelami wodnymi sporządzonymi za pomocą MPC (wiązało się z nimi mniejsze ryzyko niż z DMF dla łusek warstwy malarskiej; il. 9: e), a po ich odślonięciu kontynuowano działania z użyciem rozpuszczalników organicznych (il. 9: f). Metody chemiczne uzupełniano delikatnym działaniem ostrym skalpelem.

⁴⁶ Żele aplikowano przy użyciu wacika, pozostawiano na określony czas i usuwano na sucho, a następnie miejsce to przemywano kilkakrotnie wodą o zmodyfikowanym pH (z niewielkim dodatkiem kwasu octowego i amoniaku).

Tabela 5. Wodne żele i emulsje MCP wykorzystane do prób usuwania zabrudzeń i przemalowań warstwy malarskiej obrazu Włodzimierza Tetmajera

Nr	pH	Testowana mieszanka	Rezultat i uwagi
1	2	3	4
1	7,5	1 cz. roztw. buforowego Tris/HCl o pH 7,5 1 cz. roztw. kwasu cytrynowego/NaOH o pH 7,5 1 cz. gumy ksantanowej 2 cz. wody destylowanej	Po 5 min: brak reakcji
2	8,5	1 cz. roztw. buforowego bicyna/NaOH o pH 8,5 1 cz. roztw. kwasu cytrynowego/NaOH o pH 8,5 1 cz. gumy ksantanowej 2 cz. wody destylowanej	Po 5 min: delikatna reakcja z zabrudzeniem, brak reakcji z kitem, po czasie pojawiło się zabielenie
3	7,5	1 cz. roztw. buforowego Tris/HCl o pH 7,5 1 cz. roztw. kwasu cytrynowego/NaOH o pH 7,5 1 cz. roztw. surfaktantu Ecosurf EH-6 2 cz. wody destylowanej	Po 5 min: bardzo słaba reakcja z zabrudzeniem, brak reakcji z kitem
4	8,5	1 cz. roztw. buforowego bicyna/NaOH o pH 8,5 1 cz. roztw. kwasu cytrynowego/NaOH o pH 8,5 1 cz. roztw. surfaktantu Ecosurf EH-6 2 cz. wody destylowanej	Po 5 min: bardzo słaba reakcja z zabrudzeniem, brak reakcji z kitem
5	7,5	1 cz. roztw. buforowego Tris/HCl o pH 7,5 1 cz. roztw. kwasu cytrynowego/NaOH o pH 7,5 1 cz. roztw. surfaktantu Marlipal 1618/25 2 cz. wody destylowanej	Po 5 min: brak reakcji z zabrudzeniem, brak reakcji z kitem
6	8,5	1 cz. roztw. buforowego bicyna/NaOH o pH 8,5 1 cz. roztw. kwasu cytrynowego/NaOH o pH 8,5 1 cz. roztw. surfaktantu Marlipal 1618/25 2 cz. wody destylowanej	Po 5 min: brak reakcji z zabrudzeniem, brak reakcji z kitem
7	7,5	1 cz. roztw. buforowego Tris/HCl o pH 7,5 1 cz. roztw. kwasu cytrynowego/NaOH o pH 7,5 1 cz. roztw. surfaktantu Ecosurf EH-6 1 cz. gumy ksantanowej 1 cz. wody destylowanej	Po 5 min: bardzo słaba reakcja z zabrudzeniem, brak reakcji z kitem

1	2	3	4
8	8,5	1 cz. roztw. buforowego bicinga/NaOH o pH 8,5 1 cz. roztw. kwasu cytrynowego/NaOH o pH 8,5 1 cz. roztw. surfaktantu Ecosurf EH-6 1 cz. gumy ksantanowej 1 cz. wody destylowanej	Po 5 min: słaba reakcja z zabrudzeniem, brak reakcji z kitem
9	7,5	1 cz. roztw. buforowego Tris/HCl o pH 7,5 1 cz. roztw. kwasu cytrynowego/NaOH o pH 7,5 1 cz. roztw. surfaktantu Ecosurf EH-6 1 cz. gumy ksantanowej 1 cz. wody destylowanej $\frac{1}{3}$ cz. alkoholu benzylowego	Po 5 min: słaba reakcja z zabrudzeniem, brak reakcji z kitem
10	8,5	1 cz. roztw. buforowego bicinga/NaOH o pH 8,5 1 cz. roztw. kwasu cytrynowego/NaOH o pH 8,5 1 cz. roztw. surfaktantu Ecosurf EH-6 1 cz. gumy ksantanowej 1 cz. wody destylowanej $\frac{1}{3}$ cz. alkoholu benzylowego	Po 5 min: dobra reakcja z zabrudzeniem, brak reakcji z kitem
11	7,5	1 cz. roztw. buforowego Tris/HCl o pH 7,5 1 cz. roztw. kwasu cytrynowego/NaOH o pH 7,5 1 cz. roztw. surfaktantu Ecosurf EH-6 1 cz. gumy ksantanowej 1 cz. wody destylowanej $\frac{1}{2}$ cz. alkoholu benzylowego	Po 5 min: bardzo dobra reakcja z zabrudzeniem, brak reakcji z kitem
12	8,5	1 cz. roztw. buforowego bicinga/NaOH o pH 8,5 1 cz. roztw. kwasu cytrynowego/NaOH o pH 8,5 1 cz. roztw. surfaktantu Ecosurf EH-6 1 cz. gumy ksantanowej 1 cz. wody destylowanej $\frac{1}{2}$ cz. alkoholu benzylowego	Po 5 min: bardzo dobra reakcja z zabrudzeniem (delikatnie za mocna), brak reakcji z kitem
13	8,5	1 cz. roztw. buforowego bicinga/NaOH o pH 8,5 1 cz. roztw. kwasu cytrynowego/NaOH o pH 8,5 1 cz. roztw. kwasu deoksycholowego/NaOH 1 cz. gumy ksantanowej 1 cz. wody destylowanej	Po 5 min: bardzo dobra reakcja z zabrudzeniem (delikatnie za mocna), brak reakcji z kitem

1	2	3	4
14	8,5	1 cz. roztw. buforowego bicinga/NaOH o pH 8,5 1 cz. roztw. kwasu cytrynowego/NaOH o pH 8,5 1 cz. roztw. surfaktantu Brij S100 1 cz. gumy ksantanowej 1 cz. wody destylowanej	Po 5 min: bardzo dobra reakcja z zabrudzeniem (delikatnie za mocna), brak reakcji z kitem
15	7,5	1 cz. roztw. buforowego Tris/HCl o pH 7,5 1 cz. roztw. kwasu cytrynowego/NaOH o pH 7,5 1 cz. roztw. surfaktantu Brij S100 1 cz. gumy ksantanowej 1 cz. wody destylowanej	Po 5 min: bardzo dobra reakcja z zabrudzeniem (delikatnie za mocna), brak reakcji z kitem
16	8,5	1 cz. roztw. buforowego bicinga/NaOH o pH 8,5 1 cz. roztw. kwasu cytrynowego/NaOH o pH 8,5 ½ cz. roztw. kwasu deoksycholowego/NaOH ½ cz. roztw. surfaktantu Brij S100 1 cz. gumy ksantanowej 1 cz. wody destylowanej	Po 5 min: bardzo dobra reakcja z zabrudzeniem: za mocna, brak reakcji z kitem
17	9,5	1 cz. roztw. buforowego k. borowego/NaOH o pH 9,5 1 cz. roztw. kwasu cytrynowego/NaOH o pH 9,5 1 cz. roztw. surfaktantu Triton X-100 1 cz. gumy ksantanowej ½ cz. alkoholu benzyłowego	Po 2 x 5 min: dobra reakcja z kitem (za mocna dla pierwotnej warstwy malarskiej: pojawia się jej zabiełnienie)
18	9,5	1 cz. roztw. buforowego k. borowego/NaOH o pH 9,5 1 cz. roztw. EDTA/NaOH o pH 9,5 1 cz. roztw. surfaktantu Marlipal 1618/25 1 cz. gumy ksantanowej ½ cz. alkoholu benzyłowego	Po 2 x 5 min: dobra reakcja z kitem, na pierwotnej warstwie malarskiej pojawia się zabiełnienie
19	9,5	1 cz. roztw. buforowego k. borowego/NaOH o pH 9,5 1 cz. roztw. kwasu cytrynowego/NaOH o pH 9,5 1 cz. roztw. surfaktantu Marlipal 1618/25 1 cz. gumy ksantanowej ½ cz. alkoholu benzyłowego	Po 2 x 5 min: dobra reakcja z kitem

Źródło: oprac. własne, A. Litwin.

Wodne żele skutecznie usuwały nawarstwienia kitów i retuszy z lica obrazu, jednak działanie tych substancji nie było wystarczające – dla uzyskania najlepszych rezultatów konieczne było wprowadzenie rozpuszczalników

organicznych. Znacznie lepsze efekty dawały żele, które zawierały w swoim składzie dodatek alkoholu benzylowego.

W procesie konserwacji obrazu Tetmajera żele wodne wykazywały najlepsze działanie przy oczyszczaniu lica z powierzchniowych zabrudzeń, a w całościowych pracach stanowiły element pomocniczy podczas wieloetapowego usuwania kitów i retuszy. Finalnie, ze względu na właściwości tych nawarstwień (twardość, grubość i oporność na usuwanie żelami wodnymi), znaczące było wykorzystanie rozpuszczalników organicznych, które umożliwiły całkowite usunięcie ich z lica obrazu. Stan, w jakim się obraz znajdował, był może wynikiem wielokrotnej konserwacji dzieła w przeszłości, co przyczyniło się do zwiększonej reaktywności warstwy malarskiej (a przez to do stwierdzonej obecnie konieczności wykorzystania mocniejszych rozpuszczalników niewymagających kilkukrotnej aplikacji w jednym miejscu), oraz zastosowanych wówczas kitów i retuszy, których właściwości mogły zmienić się w czasie i być bardziej odporne na działania chemiczne.

Przykład V:

Oczyszczanie złocień drewnianej oprawy epitafium (XVII w.) z pozostałości werniksu białkowego. Autorka: Agnieszka Pancerz

Epitafium Samuela i Rosiny Schaf pochodzące z kościoła pw. św. Elżbiety we Wrocławiu przypisywane jest warsztatowi Paula Rohna Starszego współpracującemu z kaligrafem Wilhelmem Schwartzem i datowane na około 1652 roku. Obiekt składający się z płyty inskrypcyjnej i portretu na miedzianym podłożu, obramionych drewnianą, ornamentalnie rzeźbioną i złożoną oprawą, był przedmiotem pracy magisterskiej Agnieszki Pancerz⁴⁷ (il. 10: a).

Pierwszym etapem prac przy obiekcie było ustalenie metody usunięcia nawarstwień ze złocień drewnianej oprawy wykonanych w technice pulmentowej na poler. Złocenia pokrywała pociemniała warstwa zawierająca żywicę naturalną oraz brąz pozłotniczy położony miejscowo w trakcie nefachowej renowacji z wcześniejszych lat (il. 10: c). W celu wybrania najskuteczniejszej i najbezpieczniejszej metody oczyszczania złocień wykonane zostały próby usunięcia tych nawarstwień z użyciem różnych rozpuszczalników i ich mieszanin oraz żeli rozpuszczalnikowych z Carbopolem.

⁴⁷ Agnieszka Pancerz, „Problematyka konserwacji i restauracji siedemnastowiecznego epitafium Samuela i Rosiny Schaf z kościoła pw. św. Elżbiety we Wrocławiu” (praca magisterska, Akademia Sztuk Pięknych w Krakowie, 2023).

Tabela 6. Wybrane próby oczyszczenia złoconej powierzchni obramienia

Nr	Testowany środek	Rezultat i uwagi
1	Aceton	Usunął powierzchniowy brud, jednak nie doczyścił powierzchni złota
2	Woda amoniakalna 25% + aceton 1:3	Doczyścił powierzchnię złota, skuteczność wzmocniło mechaniczne pocieranie watką, na której był aplikowany
3	Alkohol benzylowy	Nieskuteczny
4	DMSO + terpentyna 1:1	Doczyścił powierzchnię złota, skuteczność wzmocniło mechaniczne pocieranie watką, na której był aplikowany
5	DMSO	Doczyścił powierzchnię złota, skuteczność wzmocniło mechaniczne pocieranie watką, na której był aplikowany
6	Żel Carbopol, Ethomeena 25 C, aceton	Stosowany jako okład na bibule japońskiej po ok. 10 min doczyścił powierzchnię złota
7	Żel Carbopol, Ethomeena 25 C, alk. benzylowy	Stosowany jako okład na bibule japońskiej po ok. 10 min doczyścił powierzchnię złota
8	Żel Carbopol, Ethomeena 25 C, DMSO	Stosowany jako okład na bibule japońskiej po ok. 5 min doczyścił powierzchnię złota

Źródło: oprac. własne, A. Pancierz.

Większość wykonanych prób oczyszczenia przyniosła oczekiwane rezultaty (tab. 6). Ze względu na bezpieczeństwo obiektu oraz lotność i szkodliwość rozpuszczalników zawartych w mieszaninach zdecydowano się na użycie żeli. Najlepszy rezultat wykazał żel na bazie alkoholu benzylowego. Do jego sporządzenia wykorzystano 2 g Carbopolu, 22,62 g Ethomeeny C25, 100 ml alkoholu benzylowego, 12 ml wody destylowanej⁴⁸. Aby zmniejszyć ryzyko osadzania się żelu w zagłębieniach i spękaniach pozłoty oraz ułatwić jego usuwanie, żel nakładany był na bibulkę japońską (il. 10: b). Po upływie około 10 minut zdejmowano ją i powierzchnię przemywano. Do tego celu wybrano alkohol benzylowy⁴⁹. Ponieważ alkohol ten jest rozpuszczalnikiem o bardzo

⁴⁸ Receptura dostępna w oprogramowaniu Modular Cleaning Program, wersja 9.1

⁴⁹ Do przemywania powierzchni po zastosowaniu żeli na bazie Carbopolu służy mieszanina izopropanolu i white spiritu w proporcji 1:1, która hamuje działanie rozpuszczalnika

długiej retencji i nie odparowywał od razu, wciąż działał na pozostałe, silnie związane z powierzchnią zabrudzenia, które miękły i po kilku minutach dawały się usunąć przy użyciu watki nasączonej tym samym alkoholem. Na koniec powierzchnię przemywano benzyną ekstrakcyjną w celu przerwania procesu rozpuszczania.

Żel ten okazał się bardzo skuteczny, jednak miejscami pozostała pociemniała warstwa najprawdopodobniej werniksu białkowego (il. 10: d). Przypuszczenia te potwierdziły próby czyszczenia rozpuszczalnikami wybranymi na podstawie diagramu Teasa – zdecydowano się na mieszkankę rozpuszczalników 3A (etanol, aceton, woda) w obszarze materiałów proteinowych, która delikatnie naruszała tę warstwę.

W kolejnym kroku wykorzystano system MCP i przetestowano roztwór buforowy o pH 8,5 z dodatkiem chelatora i surfaktantu zagęszczony do postaci żelu. Użyto żelu z bazy MCP o następującym składzie: 1 część wody destylowanej, 1 część gumy ksantanowej, 1 część roztworu buforowego o pH 8,5 – bicinga/NaOH, 1 część roztworu kwasu cytrynowego/NaOH, 1 część roztworu surfaktantu Brij S100. Żel zadziałał delikatnie, dlatego zdecydowano się połączyć dwie metody postępowania i dodano do niego testowaną wcześniej mieszkankę rozpuszczalników 3A (alkohol etylowy, aceton, woda w proporcji 1:1:1), 20% objętości przygotowanego żelu. Do jego usuwania i przemywania powierzchni początkowo używano mieszanki 3A, która doczyszcziała pozostałości zanieczyszczenia. W osłabionych miejscach powierzchnię przemywano acetonem, ponieważ obecna w mieszanke woda dodatkowo osłabiała pozłotę.

W wielu miejscach wytypowany żel (il. 10: e) sprawdził się bardzo dobrze, usuwając trudne białkowe nawarstwienie (il. 10: f). W niektórych jednak partiach złocenia okazały się wyjątkowo delikatne, a żel dodatkowo je osłabiał, co stwarzało zagrożenie przetarcia płatków złota podczas usuwania go z powierzchni. Z tego względu w tych obszarach zdecydowano się na zastosowanie emulsji Contrad 2000 f. C.T.S.⁵⁰ Ponieważ ten środek oddziałował znacznie silniej niż użyty żel, dawał oczekiwany efekt o wiele szybciej i mógł być przemywany zaraz po nałożeniu. Dzięki temu możliwe było oczyszczenie powierzchni przy nieznacznym działaniu mechanicznym zwilżoną watką. Za-

zawieszonego w żelu. W tym przypadku pożądane było usunięcie żelu z powierzchni pozłoty bez zatrzymywania procesu rozpuszczania.

⁵⁰ Wodna emulsja anionowych i niejonowych środków powierzchniowo czynnych o wysokim pH >12.

stosowanie silniej oddziałującej substancji przy jednoczesnym ograniczeniu czynnika mechanicznego zmniejszyło ryzyko przetarcia cienkiej warstwy złocień.

Przykład VI:

Usuwanie problematycznych nawarstwień z kamiennej chrzcielnicy (1576 r.)

Autorka: Sylwia Kalemba

Przedmiotem pracy magisterskiej Sylwii Kalemby⁵¹ był obiekt należący do zbiorów Muzeum Piastów Śląskich w Brzegu wymagający interwencji konserwatorskiej. Kamienna chrzcielnica (il. 11: a), ufundowana jako nowy element wyposażenia świątyni protestanckiej, była kilkakrotnie przekształcana estetycznie przez wprowadzenie warstw polichromii, złocień oraz przemalowania. Chrzcielnica wskutek działań wojennych uległa zniszczeniu i zachowała się jedynie jej czasza oraz fragmenty trzonu.

Próbowo zastosowania środków wodnych oferowanych przez Modular Cleaning Program została poddana czasza chrzcielnicy, na którą naniesione były warstwy dekoracyjne w trzech okresach historycznych. Najmłodsza, pochodząca z XIX wieku warstwa przemalowania zawierała biel cynkową oraz pociemniałą warstwę olejno-żywiczną wprowadzoną tylko w obszarze struktury czaszy⁵². Kolejna, wcześniejsza warstwa – błękitno-szara marmoryzacja oraz złocenia – została wykonana prawdopodobnie w latach trzydziestych XVIII wieku w ramach fundacji nowej pokrywy z 1733 roku. Oryginalna warstwa malarska akcentowała usta i oczy postaci – użyto minii i czerni roślinnej – na tle naturalnej kolorystyki piaskowca.

Na podstawie analizy budowy technologicznej, wyników badań specjalistycznych oraz stanu zachowania chrzcielnicy podjęto decyzję o usunięciu ostatniego, dziewiętnastowiecznego przemalowania⁵³. W związku z tym wykonano szereg prób przy użyciu rozpuszczalników organicznych, zmywaczy do lakierów, roztworów wodnych i żeli z bazy MCP, które przedstawiono w tabeli 7 oraz na il. 11: b.

⁵¹ Sylwia Kalemba, „Problematyka konserwacji i aranżacji wystawienniczej chrzcielnicy z 1576 roku, pochodzącej z kościoła św. Mikołaja w Brzegu” (praca magisterska, Akademia Sztuk Pięknych w Krakowie, 2023).

⁵² Autorzy badań: XRF – dr Michał Płotek, FTIR – dr Łucja Rodzik-Czajka, SEM-EDS – dr Maria Goryl; WKiRDS ASP Kraków.

⁵³ Dwóch warstw technologicznych – warstwy olejno-żywicznej oraz warstwy z dodatkiem bieli cynkowej.

Tabela 7. Próby usuwania przemałowań z kamiennej chrzcielnicy

Nr	Testowany środek	Rezultat i uwagi
1	2	3
1	Skalpel	Efekt zadowalający, ale istnieje ryzyko uszkodzenia mechanicznego
2	Benzyna lakowa	Nie naruszył powierzchni
3	Ksylen	Nie naruszył powierzchni
4	Octan etylu	Zauważalne efekty usuwania warstw, ale niezadowalające
5	Aceton	Nie naruszył powierzchni
6	DMSO	Minimalny efekt, naruszył w nieznacznym stopniu
7	Alkohol benzylowy	Nie naruszył powierzchni
8	3A (woda amoniakalna 25% / aceton / alkohol etylowy)	Zadowalający efekt
9	Zmywacz do powłok / lakieru – V33	Sprawdził się częściowo, potrzebny był wydłużony czas i kilkukrotna aplikacja
10	Zmywacz do lakieru w formie żelu – DRAGON	Sprawdził się częściowo, nakładany w 1 warstwie
11	Zmywacz do lakieru w formie żelu – DRAGON	Sprawdził się częściowo, nakładany w 2 warstwach
12	Żel z programu MCP: 1 cz. roztw. buforowego MES/NaOH pH 5,5 1 cz. roztw. surfaktantu Ecosurf EH-6 2 cz. wody destylowanej 1 cz. gumy ksantanowej	Nie usuwał przemałowania

1	2	3
13	Emulsja z programu MCP: 1 cz. roztw. buforowego bicingi/NaOH pH 8,5 1 cz. roztw. k. cytrynowego/NaOH o pH 8,5 1 cz. roztw. surfaktantu Brij S100 1 cz. wody destylowanej 1 cz. gumy ksantanowej ½ cz. alk. benzylowego	Nie sprawdził się, nie usuwał przemalowania
14	10% woda amoniakalna	Efekt zadowalający
15	5% woda amoniakalna	Najlepszy efekt , nieco słabsze działanie niż 10%
16	Roztwór buforowy uzyskany z 10% wody amoniakalnej i 10% kwasu octowego o pH 9,5	Efekt zadowalający , przemycanie modyfikowaną wodą o pH 9,5
17	1 cz. roztw. buforowego: 10% wody amoniakalnej i 10% kwasu octowego o pH 9,5 1 cz. gumy ksantanowej 4%	Efekt zadowalający, forma żelu – niepraktyczna ze względu na możliwe pozostałości żelu w zagłębieniach, jedynie do miejscowego stosowania
18	Modyfikowana woda o pH 9,5	Sprawdził się częściowo, jedynie do doczyszczania i przemycania
19	1 cz. modyfikowanej wody o pH 9,5 1 cz. gumy ksantanowej 4%	Efekt zadowalający, słabszy niż środek powyżej, forma żelu – niepraktyczna

Źródło: oprac. własne, S. Kalemba.

Jeden z lepszych efektów uzyskano przy użyciu skalpela. Metoda mechaniczna nie pozwalała jednak na pracę na całej powierzchni. Było to problematyczne w miejscach, gdzie usuwana warstwa była cieńsza i silniej związana z podłożem, niosło bowiem ryzyko uszkodzenia, odspojenia warstwy pod naciskiem narzędzia.

Rozpuszczalniki: benzyna lakowa, ksylen, aceton oraz alkohol benzylowy nie sprawdziły się w ogóle, nie naruszały warstwy przemalowania. Po użyciu octanu etylu zauważalne były efekty usuwania warstwy olejno-żywicznej oraz bieli cynkowej, natomiast nie były one w pełni zadowalające. W nieznacznym stopniu warstwa olejno-żywiczna została naruszona przez dime-tylosulfotlenek. Gotowe zmywacze do lakierów działały szybko na pierwszą warstwę. Jednak by uzyskać pożądaną efekt należało oczyszczać partie

dwuetapowo – usuwając każdą z warstw osobno. Wiązało się to z wydłużeniem czasu trwania prac.

Podjęte próby zastosowania MCP nie przyniosły oczekiwanych rezultatów. Żaden z użytych żeli wodnych ani emulsji z dodatkiem alkoholu benzylowego nie sprawdził się, naruszając jedynie warstwę olejno-żywiczną. Co więcej, forma żelu była niepraktyczna ze względu na jego pozostałości, które należało dodatkowo każdorazowo usunąć z chropowatej powierzchni chrzcielnicy.

Największy problem przedstawiała warstwa z bielą cynkową, nierównomiernie nałożona i niepodatna na większość zastosowanych rozpuszczalników. Najlepsze efekty osiągnięto przy zastosowaniu 10-procentowej wody amoniakalnej, która usunęła warstwę olejno-żywiczną oraz problematyczną warstwę z bielą cynkową. Woda amoniakalna o zmniejszonym stężeniu (do 5%) również spełniła wymagania, jednak ze względu na nierównomierną grubość warstwy z bielą cynkową jej pozostałości należałoby usunąć roztworem wody amoniakalnej o większym stężeniu.

Ze względów bezpieczeństwa, w celu ograniczenia użycia wody amoniakalnej, której pH jest bliskie 12, a więc zdecydowanie za wysokie do stosowania na obiektach zabytkowych, przetestowano modyfikowaną wodę z programu MCP, która zawiera w sobie wodę amoniakalną zubożoną kwasem octowym. Taką wodę przygotowuje się przez dodanie kilku mililitrów 5% roztworów kwasu octowego i wody amoniakalnej do 100 ml wody destylowanej, w takich proporcjach, by otrzymać odpowiednie pH i przewodność. Składniki roztworu są lotne, więc nie pozostają na powierzchni, a ich niewielkie stężenie z reguły nie ma negatywnego wpływu na warstwę malarską.

Testowana modyfikowana woda delikatnie naruszała nawarstwienia, jednak mimo podwyższonego pH do wartości 9,5⁵⁴ nie usuwała warstwy z bielą cynkową. Dopiero znaczne zwiększenie stężenia użytych składników i przygotowanie mieszaniny 10% roztworów kwasu octowego i wody amoniakalnej, przy zachowaniu pH 9,5, dało zadowalający efekt. Do przemywania pozostałości roztworu wykorzystano wspomnianą wcześniej wodę o pH 9,5. Opracowana metoda pozwoliła na efektywne usunięcie trudno rozpuszczalnej warstwy przemalowania i tym samym na osiągnięcie oczekiwanego rezultatu (il. 11: c).

⁵⁴ W dawnej wersji programu MCP operował zakresem pH do wartości 9,5. Obecnie najwyższa stosowana wartość dla roztworów wodnych to pH 8,5, gdyż wyższe pH może prowadzić do degradacji spoiw malarskich. W omawianym przypadku usuwania nawarstwień jest to pożądane działanie, które może ułatwić rozpuszczenie i usunięcie warstwy przemalowania. Ponieważ środki o niższym pH nie naruszały nawarstwień, zdecydowano się na podwyższenie pH do wartości 9,5.

Podsumowanie

Opisane przykłady przedstawiają kilka możliwych zastosowań różnorodnych mieszanin wodnych przygotowanych według systemu Modular Cleaning Program, który zdaniem autorów jest bardzo dobrym narzędziem, ułatwiającym i porządkującym stosowanie metod wodnych w oczyszczaniu warstwy malarskiej i usuwaniu nawarstwień. Pierwszym oczywistym sposobem wykorzystania tego programu jest usuwanie powierzchniowych zanieczyszczeń – w odniesieniu do tej czynności można testować ogromną liczbę mieszanek łatwych do zróżnicowania pod względem siły ich działania. Powierzchniowe, mniej związane zanieczyszczenia skutecznie mogą być usunięte już samą wodą o dostosowanym pH lub rozcieńczonymi roztworami surfaktantu (przykład II: asamblaż). Przy tłustych zabrudzeniach lub silniej związanych z warstwą malarską bądź werniksem zazwyczaj konieczne jest połączenie działania surfaktantu i chelatora (najczęściej kwasu cytrynowego i Ecosurf EH-6 – zob. tab. 2 i 5). W przytoczonych przykładach do delikatnego oczyszczania z reguły służyły mieszanki o niskim pH 5,5 (przykład I: ikony), z kolei trudniejsze zabrudzenia usuwano żelami o nieco wyższym pH 7,5 (przykłady I i IV).

Wpływ na siłę działania ma również metoda aplikacji mieszanek. W praktyce zauważalne jest, że płynne roztwory mają zazwyczaj słabsze działanie niż mieszanki zagęszczone do postaci żelu, co może być związane z dłuższą retencją stosowanych środków na powierzchni oczyszczanej warstwy. Ponadto siłę oczyszczania znacząco wzmacnia nawet niewielki dodatek ko-rozpuszczalnika (przykład I). Zróżnicowane działanie mieszanek na mocno związane zanieczyszczenia bardzo dobrze obrazują próby wykonane na olejnym obrazie Tetmajera (tab. 5). Zastosowanie w mieszankach chelatora i surfaktantu nawet przy pH podniesionym do 7,5 i 8,5 nie naruszyło zabrudzeń na jego licu. Dopiero dodanie odpowiedniej ilości ko-rozpuszczalnika (alkoholu benzyłowego) przy jednoczesnym odpowiednim doborze innych składników dało pożądaną efekt. Warto zauważyć, że wyższe pH (ponad 7,5) oraz użycie silniejszego (o wyższej wartości HLB niż Ecosurf EH-6) środka powierzchniowo czynnego w obecności alkoholu benzyłowego powodowało zabicie pierwotnej warstwy malarskiej. Zawsze należy mieć na uwadze, że alkohol benzyłowy należy do grupy rozpuszczalników, które powodują bardzo silne pęcznienie spoiwa olejnego i choć w jego przypadku to działanie jest

stosunkowo powolne⁵⁵, nie należy doprowadzać do zbyt intensywnej i długotrwałej ekspozycji warstwy malarskiej na wpływ tego rozpuszczalnika.

Kolejnym etapem pracy, w którym system MCP może być użytecznym narzędziem, jest dobór środków do usuwania przemalowań olejnych. Przygotowane w tym celu mieszanki muszą wykazywać zdecydowanie silniejsze działanie. Takie żele zazwyczaj charakteryzują się podniesionym w stosunku do oczyszczanej warstwy pH – większe stężenie zasad w roztworze prowadzi do zmydlania spolimeryzowanego oleju obecnego w spoiwie malarskim, co ułatwia rozpuszczanie usuwanego nawarstwienia. Dodatek ko-rozpuszczalnika (alkoholu benzyłowego lub butylowego) lub/oraz kwasu deoksycholowego⁵⁶ do wodnego żelu o pH 8,5 może zwiększyć rozpuszczanie usuwanego przemalowania, jednak zazwyczaj dopiero utworzenie emulsji z większą ilością alkoholu benzyłowego (przykłady III i IV) będzie skutkowało rozmiękczeniem lub rozpuszczeniem olejnych nawarstwień. Obecność mocnego surfaktantu o wyższej wartości HLB może poprawić zdolność wprowadzania do emulsji hydrofobowych cząsteczek usuwanego materiału, a dodanie związku chelatującego (zwiększającego rozpuszczanie trudno rozpuszczalnych soli obecnych w usuwanych materiałach lub w produktach ich degradacji) z reguły również wpływa korzystnie na proces usuwania olejnych nawarstwień.

Dobrym tego przykładem jest proces oczyszczania Piety (tabela 4). Odpowiedni dobór składników, czasu aplikacji żelu i kontrolowany proces przemycania wpłynął na efektywne i bezpieczne usunięcie przemalowań olejnych i olejno-żywiczych z pierwotnej warstwy malarskiej o zbliżonym (bo również olejnym) spoiwie. Nie jest to jednak regułą. Olejny obraz Tetmajera był pokryty licznymi retuszami olejnymi, które mimo zastosowania podobnych mieszanek o dodatkowo zwiększonym pH do 9,5 okazały się niemożliwe do usunięcia. Konieczne było dodanie do ich składu rozpuszczalników organicznych. Ponadto potrzeba wielokrotnego nakładania mieszanek i zwielokrotnionego mechanicznego działania wacikiem negatywnie wpływała na już osłabione łuski warstwy malarskiej.

⁵⁵ W porównaniu do szybko i silnie działających rozpuszczalników, takich jak DMF i DMSO. Zob. tabela właściwości rozpuszczalników organicznych i ich wpływu na spoiwo olejne: *The Conservation of Easel Paintings*, red. Joyce H. Stoner i Rebecca Rushfield (New York: Routledge, 2012), 553; Alan Phenix i Ken Sutherland, „The Cleaning of Paintings: Effects of Organic Solvents on Oil Paint Films,” *Reviews in Conservation 2* (2001): 52.

⁵⁶ Kwas deoksycholowy rozpuszcza wolne kwasy tłuszczowe i ich sole, które mogą być obecne w produktach degradacji olejnej warstwy malarskiej. Richard Wolbers, *Cleaning Painted Surfaces*, 50–53.

Oczyszczanie obrazów z dużą liczbą ubytków warstwy malarskiej oraz odsłoniętą i osłabioną warstwą zaprawy może być jednym z przeciwwskazań do zastosowania wodnych żeli i emulsji. Duża ilość wody obecnej w mieszankach może doprowadzać do rozmiękania zaprawy i jej naruszenia przy nieostrożnym usuwaniu żelu. W takim wypadku warto rozważyć inny sposób aplikacji mieszanek lub odmienną metodę oczyszczania.

Wprawdzie pewna wrażliwość oczyszczanych materiałów na wodę jest głównym ograniczeniem stosowania wodnych roztworów z MCP, ale nie jest to normą i zawsze warto wykonać ostrożne testy. Powierzchnie złożone w technice pulmentowej są jednym z takich obiektów, gdzie wydawać by się mogło, że metoda wodna powinna zostać wykluczona. Tymczasem wykonana próba zastosowania MCP do oczyszczania złożonego obramienia epitafium (przykład V) wykazała, że odpowiednio dobrane składniki żelu⁵⁷, a przede wszystkim delikatne przemywanie z ograniczonym działaniem mechanicznym może przyczynić się do bezpiecznego oczyszczenia nawet tak mało odpornych powierzchni.

Żele i emulsje z MCP należy wymywać wodą o dostosowanym pH, której zadaniem jest przerwanie działania żelu. Użycie rozpuszczalnika zawieszonego w danym żelu do usuwania jego resztek z powierzchni może z kolei dodatkowo wzmocnić efekt oczyszczania, co z reguły nie jest pożądane. Przy usuwaniu nawarstwień ze złożonych partii epitafium (przykład V) zastosowanie mieszanki rozpuszczalników okazało się, po wykonaniu prób, bezpieczniejszą opcją, która pozwoliła na usunięcie pozostałości użytych substancji bez uszkodzenia warstwy złocenia.

Modular Cleaning Program jest bardzo skutecznym narzędziem, a mnogość możliwych kombinacji żeli i emulsji pozwala na dopasowanie ich właściwości do usuwania różnych nawarstwień, jednak nie zawsze zastosowanie środków wodnych jest najlepszą opcją. Zarówno przy usuwaniu omawianych wyżej retuszy olejnych, jak i nawarstwień kamiennej chrzcielnicy (przykład VI), testowane żele nie przyniosły oczekiwanych rezultatów. Oba przykłady zwracają jednak uwagę na kilka cech stosowania metod wodnych, które są

⁵⁷ Przede wszystkim zastosowanie roztworów buforowych oraz dobranie odpowiedniego pH roztworu na poziomie zbliżonym do punktu izoelektrycznego kleju glutynowego, by nie doprowadzić do jego rozpuszczenia, lub celowe zastosowanie wyższego pH gdy jest potrzeba usunięcia materiału organicznego. Stéphanie Auffret i Sydney Beall Nikolaus, *Cleaning of Wooden Gilded Surfaces: An Experts Meeting Organized by the Getty Conservation Institute, March 12–14, 2018* (Los Angeles: Getty Conservation Institute, 2019), 25.

niezwykle istotne i powinny być podstawą w planowaniu zabiegu oczyszczania warstwy malarskiej – są nimi kontrola i znaczenie pH stosowanych roztworów, ich selektywność względem usuwanych nawarstwień oraz niska szkodliwość używanych środków.

Stosowanie rozpuszczalników organicznych może wiązać się z wieloma negatywnymi i niekontrolowanymi procesami zachodzącymi w warstwie malarskiej, takimi jak pęcznienie, ługowanie, przenoszenie rozpuszczonych substancji w spękania warstw, a nawet inicjowanie reakcji chemicznych i co za tym idzie degradację spoiwa⁵⁸. Ponadto wiele z nich charakteryzuje wysoka toksyczność, a niektóre, jak np. DMF, wykazują właściwości kancerogenne. Zjawiska te w mniejszym stopniu dotyczą użycia wody, która w przypadku oczyszczania olejnej warstwy malarskiej ma dużo mniejszą zdolność dyfuzji i rozpuszczania składników warstwy malarskiej⁵⁹. Nie zmienia to faktu, że woda jest silnym rozpuszczalnikiem substancji polarnych, a jej stosowanie w oczyszczaniu warstwy malarskiej zawsze musi być związane z kontrolą pH i siły jonowej.

Praca przy usuwaniu nawarstwień i oczyszczaniu obiektów zabytkowych, szczególnie wielkoformatowych, za pomocą metod wodnych jest zdecydowanie bardziej komfortowa w porównaniu do metod rozpuszczalnikowych, gdyż brak uciążliwych zapachów i konieczności pracy w masce ułatwia wykonywanie zabiegów. Wykorzystanie oprogramowania Modular Cleaning Program do przygotowania odpowiednich środków zdecydowanie usprawnia cały proces dzięki możliwości szybkiego testowania wielu mieszanek oraz dużej wydajności żeli i emulsji. Ponadto zastosowanie w kolejnych krokach propozycji z MCP umożliwia większą kontrolę i elastyczność pracy – od wybiórczego usuwania nawarstwień (np. usunięcia utlenionej powierzchni werniksu lub rozdzielenia poszczególnych warstw werniksów), przez ich ścienienie, po natychmiastowe usunięcie niepożądanych warstw przy jednorazowej aplikacji. Wszystko to wykonuje się przy wprowadzeniu nieznacznych zmian w składzie stosowanych mieszanek, dzięki czemu w praktyce wyjściowy zestaw sporządzony na podstawie receptur zawartych w MCP nie musi być nadmiernie rozbudowany (il. 12 i 13), by sprawdzał się w wielu okolicznościach.

Celem niniejszego artykułu było przybliżenie możliwości zastosowania wodnych metod oczyszczania warstwy malarskiej i usuwania nawarstwień za pomocą Modular Cleaning Program na podstawie dwuletniego doświadczenia

⁵⁸ Lambert Baij et al., „A Review of Solvent Action on Oil Paint,” *Heritage Science* 8, nr 43 (2020): 2.

⁵⁹ Baij et al., „A Review of Solvent,” 3.

pracy z tym systemem na Wydziale Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki krakowskiej ASP. Zaprezentowane przykłady ukazują skuteczność działania środków wodnych, niekiedy w porównaniu do bardziej tradycyjnych metod rozpuszczalnikowych, nie wyczerpując jednak wszystkich zagadnień związanych z tematem. Z pewnością konieczne jest głębsze zbadanie problematyki, w tym wpływu branych pod uwagę środków na pierwotną warstwę malarską, szczególnie w kontekście usuwania bardziej uciążliwych nawarstwień, takich jak na przykład przemalowania olejne, które wymagają użycia silniej działających substancji i często podwyższonego pH.

Lista stosowanych materiałów

kwas cytrynowy 1hydrat – czysty prod. WARCHEM Sp. z o.o. nr kat. 42591;
wersenian dwusodowy 2hydrat (EDTA) – czysty prod. WARCHEM Sp. z o.o. nr kat. 56601;
wodorotlenek sodu – czysty prod. WARCHEM Sp. z o.o. nr kat. 56991;
kwas solny 10% – czysty prod. WARCHEM Sp. z o.o. nr kat. 45621;
MES monohydrate prod. Carl Roth GmbH & Co. nr kat. 6066;
BIS-TRIS prod. Carl Roth GmbH & Co. nr kat. 9140;
TRIS prod. Carl Roth GmbH & Co. nr kat. 5429;
bicyna prod. Carl Roth GmbH & Co. nr kat. 9162;
deoxycholic acid sodium salt (DOC) prod. Carl Roth GmbH & Co. nr kat. 3484;
kwas borowy – czysty prod. WARCHEM Sp. z o.o. nr kat. 42321;
kwas octowy 10% – czysty prod. WARCHEM Sp. z o.o. nr kat. 44111;
woda amoniakalna (amoniak) 25% – czysta prod. WARCHEM Sp. z o.o. nr kat. 30531;
alkohol benzylowy – czysty prod. WARCHEM Sp. z o.o. nr kat. 32751;
1-butanol – czysty prod. WARCHEM Sp. z o.o. nr kat. 34101;
trieatanoloamina – czysta prod. WARCHEM Sp. z o.o. nr kat. 58761;
Wetting Agent PM – Pemulen® prod. Kremer Pigmente GmbH & Co. KG #78039;
Ecosurf™ EH-6, wetting agent prod. Kremer Pigmente GmbH & Co. KG #78037;
Tween™ 20, wetting agent prod. Kremer Pigmente GmbH & Co. KG #78025;
Marlipal® 1618/25, flakes prod. Kremer Pigmente GmbH & Co. KG #78057;
Brij® S 100 prod. Sigma-Aldrich Sp. z o.o. #466387;
guma ksantanowa transparentna dyst. Naturalne surowce kosmetyczne – Zrób Sobie Krem;
Phenoxyethanol (FEOG) dyst. Naturalne surowce kosmetyczne – Zrób Sobie Krem;
woda destylowana;
woda demineralizowana.

Aneks

Rozpoczęcie pracy z MCP

Przystępując do kompletowania własnego zestawu MCP i rozpoczęcia pracy z metodą, należy w pierwszej kolejności zgromadzić wszystkie substancje chemiczne, zapas wody demineralizowanej lub destylowanej, plastikowe butelki do przechowywania roztworów oraz naczynia laboratoryjne. Jak już wcześniej wspomniano, wszystkie receptury na poszczególne roztwory wyjściowe znajdują się w możliwym do pobrania nieodpłatnie programie komputerowym.

Do utworzenia najprostszego zestawu potrzebny jest co najmniej jeden chelator, np. najbardziej uniwersalny kwas cytrynowy, kilka surfaktantów niejonowych, np. Ecosurf EH-6, Tween 20 itp. (oba dostępne w Kremer Pigmente), ko-rozpuszczalnik – alkohol benzylowy, wybrana substancja żelująca¹, kwas octowy i woda amoniakalna do przygotowania wody o dostosowanym pH, odpowiednie bufony oraz wodorotlenek sodu i kwas solny do modyfikacji ich pH.

Wszystkie wymienione substancje są łatwo dostępne w sklepach chemicznych i z artykułami dla konserwatorów. Zdecydowanie największy problem z dostępnością materiałów tyczy się roztworów buforowych. W MCP wybrane cztery substancje buforujące (zobacz tab. 1) – inna dla każdego rodzaju pH – są w zasadzie najdroższym elementem wyposażenia MCP i należy je zamawiać u zagranicznych producentów. Rozwiązaniem jest użycie tylko dwóch ze wskazanych buforów (MES i Tris), które razem pokrywają stosowane w MCP wartości pH, lub wybór innych substancji buforujących, np. kwasu cytrynowego albo trietanolaminy, przy czym należy pamiętać, że mogą one mieć dodatkowe właściwości wpływające na siłę oczyszczania, takie jak np. chelatowanie.

Do potrzebnych naczyń laboratoryjnych (il. 12) należą zlewki, cylinder lub łyżeczki miarowe, pipety oraz niewielka precyzyjna waga, np. jubilerska. Konieczny jest również pH-metr, który nawet w wersji budżetowej sprawdzi się lepiej niż papierki wskaźnikowe, często trudne do odczytania przy zbliżonych wartościach pH. Można wyposażać się również w konduktometr.

Oprócz przygotowania zestawu roztworów wyjściowych, warto również sporządzić zestaw kilkunastu żeli testowych o niewielkiej objętości (5–10 ml) – by w każdej chwili móc szybko i wygodnie wykonać testy (il. 13). Wśród nich warto mieć substancje bardzo delikatne, zawierające jedynie roztwór buforowy określający pH żelu, kilka różnych propozycji z surfaktantami i chelatorami, a także kilka emulsji z dodatkiem alkoholu benzylowego. Tak przygotowany zestaw powinien być wystarczającym narzędziem w pracy z obiektami zabytkowymi z zamiarem zastosowania wodnego oczyszczania warstwy malarskiej i innych materiałów z zanieczyszczeń i nawarstwień.

¹ Na początek warto wybrać gumę ksantanową, która jest łatwiejsza w przygotowaniu niż Pemulen i stosowana niezależnie od wartości pH. Najlepiej wyposażać się w gumę kosmetyczną (transparentną).

Jeśli pojawi się potrzeba poszerzenia zestawu, MCP otwiera bardzo rozległe możliwości. Zestaw można poszerzyć o silniejsze chelatory, inne surfaktanty niejonowe i anionowe, mydła żywiczne, enzymy, mieszanki rozpuszczalników i mikroemulsje; można także przygotowywać roztwory wyjściowe o innych wartościach pH, co głównie jest praktykowane przy oczyszczaniu akrylowej warstwy malarskiej. Zatem – modyfikując jedną metodę możemy znaleźć skuteczne rozwiązania zarówno dla oczyszczania bardzo wrażliwych materiałów, jak i usunąć uciążliwe warstwy przemałowań.

Warto pobrać program komputerowy MCP oraz zapoznać się z publikacjami autorów metody i licznymi materiałami wideo, które dostępne są na YouTube². Dla pełnego zrozumienia wodnych metod oczyszczania należy zaznajomić się z pracami Wolbersa oraz z kilkoma pojęciami z zakresu chemii – takimi jak skala pH, siła jonowa, wartości HLB i CMC, działanie buforu, chelatoru i surfaktantu w roztworach wodnych³ – na co wskazuje ów autor⁴.

² Dostęp do nich najlepiej uzyskać przez dołączenie do grupy na Facebooku „Modular Cleaning Program in Practice”, aktywnej społeczności autorów i użytkowników systemu MCP.

³ W języku polskim zagadnienia te wyczerpująco zostały przedstawione w omawianych w artykule (w przykładach) pracach magisterskich dwóch absolwentek Wydziału Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki Akademii Sztuk Pięknych w Krakowie, zob. Justyna Kędziora, „Wodne metody oczyszczania malowideł sztalugowych na przykładzie konserwacji szesnastowiecznego włoskiego obrazu przedstawiającego wskrzeszenie Łazarza” (praca magisterska, Akademia Sztuk Pięknych w Krakowie, 2020); Dagmara Mikler, „Transfery malowideł ściennych z kamienicy przy ulicy Sławkowskiej 18 w Krakowie. Rekonstrukcja cyfrowa fryzu na podstawie prac badawczych” (praca magisterska, Akademia Sztuk Pięknych w Krakowie, 2020).

⁴ „Modular Cleaning Program,” <https://cool.culturalheritage.org/byauth/stavroudis/mcp/> (dostęp 12 kwietnia 2024).



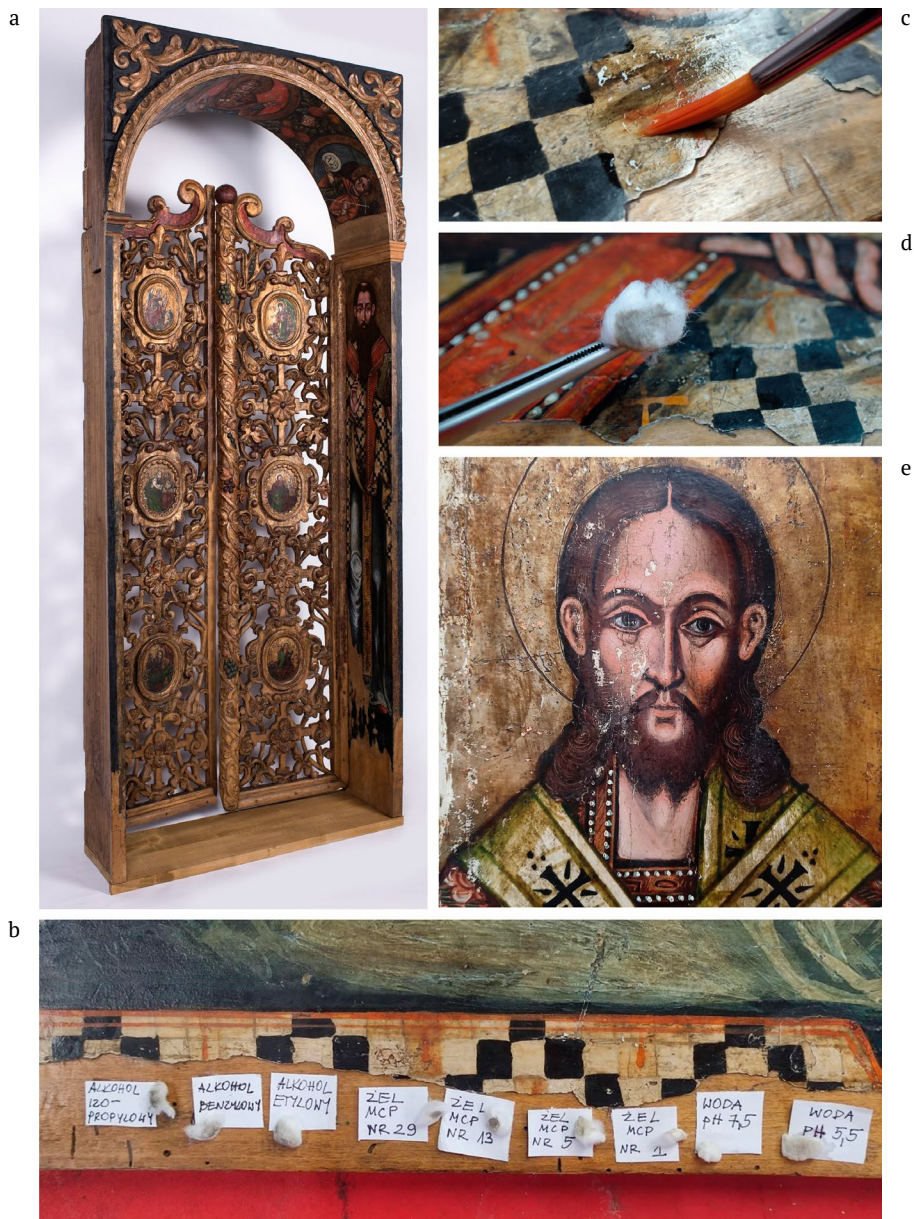
II. 1. Rozpoczęcie pracy metodą Modular Cleaning Program – przygotowanie żeli na bazie sporządzonych wcześniej roztworów wyjściowych za pomocą programu komputerowego. 2024. Fot. P. Węgrzyn-Jankowiak



II. 2. Przykład podstawowego zestawu wodnych roztworów wyjściowych przygotowanych według programu Modular Cleaning Program: woda demineralizowana, cztery roztwory różnych buforów – inny dla każdej wartości pH, cztery roztwory kwasu cytrynowego i NaOH, dwa roztwory surfaktantów (Ecosurf EH-6 i Marlipal 1618/25), guma ksantanowa jako przykład substancji żelującej oraz cztery roztwory modyfikowanej wody. 2024. Fot. P. Węgrzyn-Jankowiak

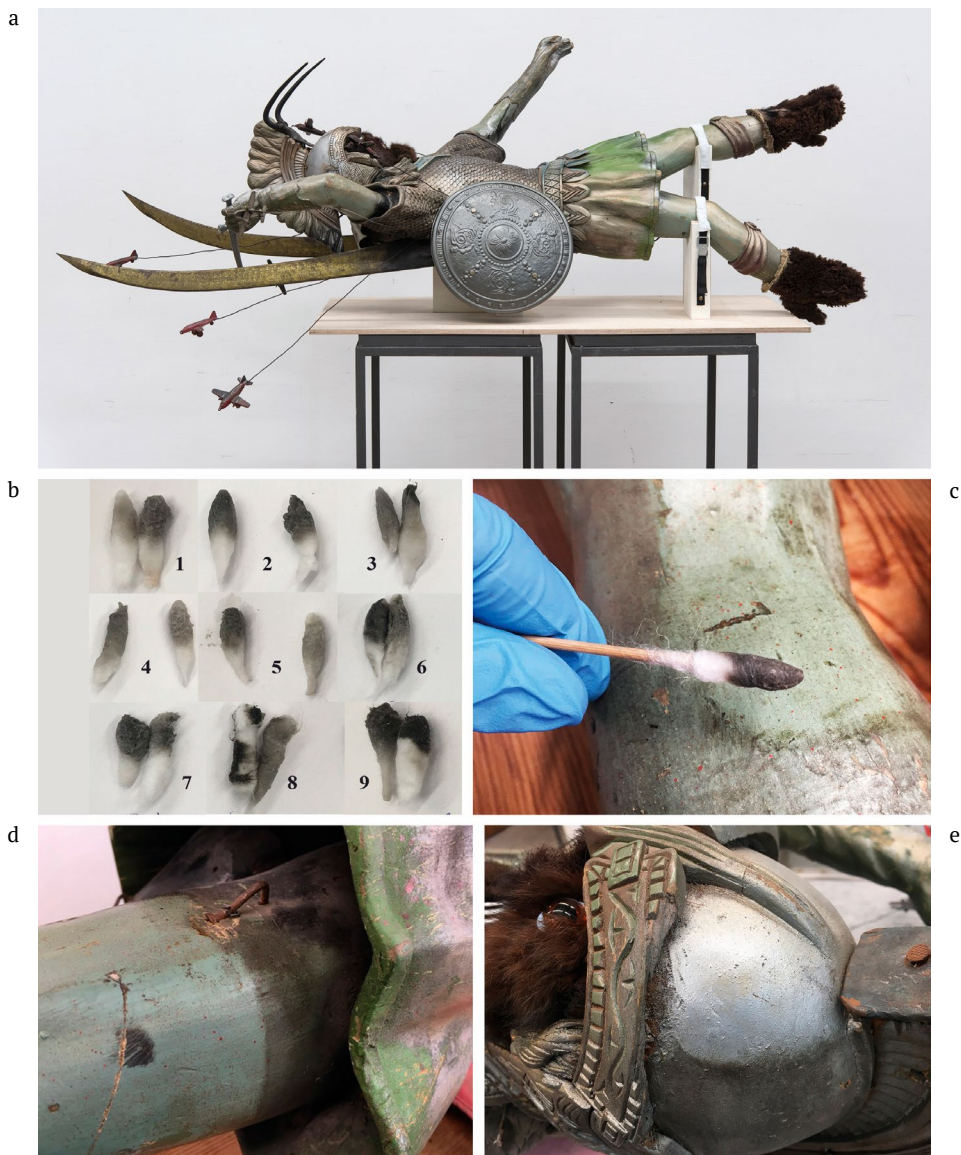


Il. 5. Przygotowane mieszanki testowe. 2024. Fot. P. Węgrzyn-Jankowiak
 a – mieszanki o różnym składzie i pH w postaci wodnych żeli, b – mieszanki w formie emul-
 sji z dodatkiem alkoholu benzylowego, c – próba oczyszczania warstwy malarskiej



Il. 6. Carskie wrota z ościeżami i podłuczem z dawnego ikonostasu nieistniejącej cerkwi pw. św. Sawy w Woli Korzenieckiej, 1. poł. XVII w.

a – stan po konserwacji, 2023, fot. P. Gąsior, b – próby oczyszczania warstwy malarskiej wg numeracji w tab. 2, c, d – próba pracy z żelami MCP, e – efekt oczyszczania warstwy malarskiej metodą MCP, ościeże z przedstawieniem św. Jana Złotoustego, 2022, fot. Z. Borek



Il. 7. Muzeum Tatrzańskie w Zakopanem, Władysław Hasior, *Wypędzenie z Raju*, asamblaż, 1970
a – stan po konserwacji, 2023, fot. P. Gąsior, b, c – rezultat prób oczyszczenia powierzchni
figury mieszaninami MCP z tab. 3, d, e – odczyszczzone fragmenty drewnianej figury, 2023,
fot. J. Kuźniar



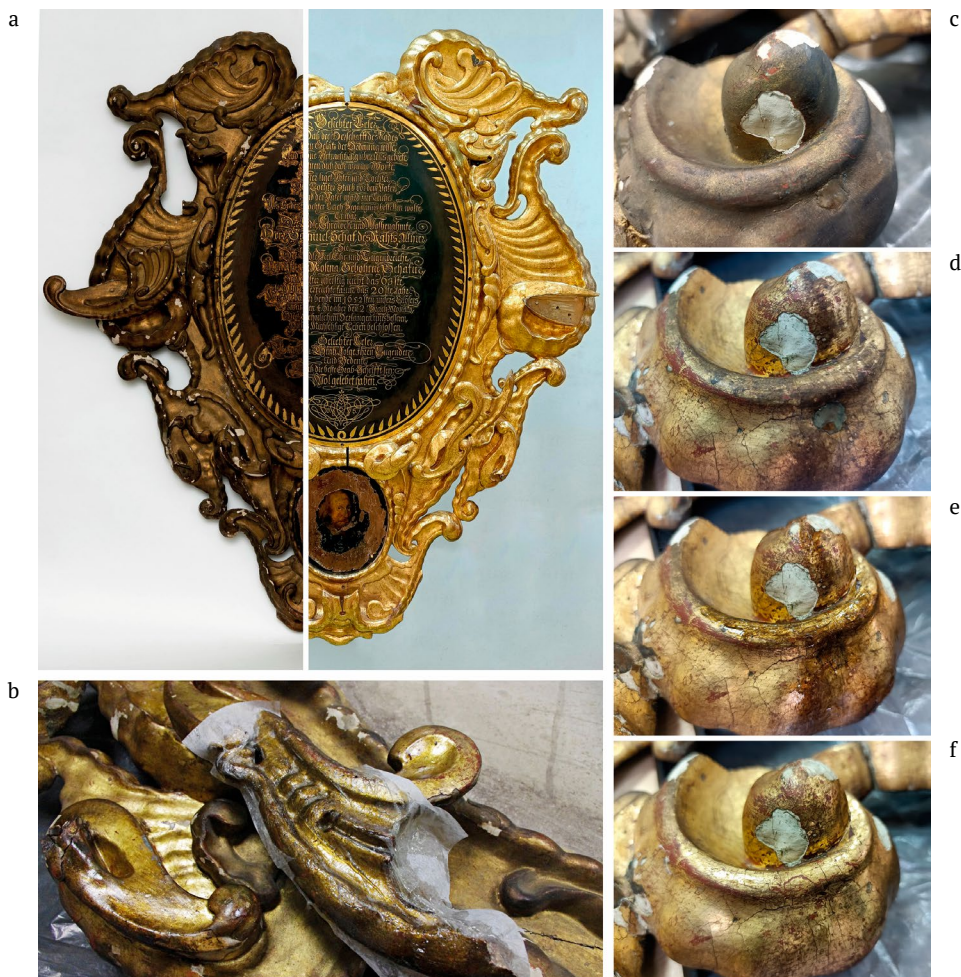
II. 8. Klasztor Ojców Paulinów na Skałce w Krakowie, *Pieta*, XVIII w., i *Portret szlachcianki herbu Ostoja*, 2. poł. XVI w. (widoczny w odkrywkach)

a – stan po oczyszczeniu lica malowidła z warstwy brudu, przed usunięciem przemalowań (po lewej), stan po usunięciu XIX-wiecznych przemalowań (po prawej), 2022, fot. P. Gąsior,

b – wykonane próby usunięcia warstwy przemalowania żelem i emulsjami MCP, numeracja wg tab. 4, c, d – proces stopniowego usuwania przemalowań z pierwotnej warstwy malarzkiej z użyciem emulsji MCP, 2022, fot. M. Olczyk



Il. 9. Muzeum Śląskie w Katowicach, Włodzimierz Tetmajer, *Scena rodzajowa na wsi*, olej, 1889
a – stan przed konserwacją, 2022, fot. P. Gąsior, b – wykonane próby usuwania nawarstwień żelami i emulsjami MCP, numeracja wg tab. 5, c – porównanie działania wybranych rozpuszczalników (white spirite, al. etylowy, DMSO, acetone, DMF), d – proces usuwania nawarstwień na licu obrazu: przed usunięciem nawarstwień, e – aplikacja żelu MCP i pozostawienie go pod przykryciem z folii poliestrowej na okres ok. 2×5 min, f – usuwanie nawarstwień etapami: chemicznie rozpuszczalnikami organicznymi i mechanicznie ostrym skalpelem, g – stan po usunięciu nawarstwień, 2022, fot. A. Litwin



Il. 10. Kościół pw. św. Elżbiety we Wrocławiu, epitafium Samuela i Rosiny Schaf, warsztat Paula Rohna Starszego, ok. 1652 r.

a – stan przed konserwacją (po lewej), 2022, fot. P. Gąsior, i stan po konserwacji (po prawej), 2023, fot. A. Pancerz, b – usuwanie nawarstwień złoczonej oprawy za pomocą żelu rozpuszczalnikowego, 2022, fot. A. Pancerz, c – efekt stopniowego oczyszczania powierzchni złocień: przed oczyszczaniem, d – po usunięciu nawarstwień żelem rozpuszczalnikowym na bazie Carbopolu i alk. benzylowego, e – miejscowo nałożony wodny żel MCP z dodatkiem mieszaniny rozpuszczalników, f – stan po złoty po oczyszczeniu, 2022, fot. A. Pancerz

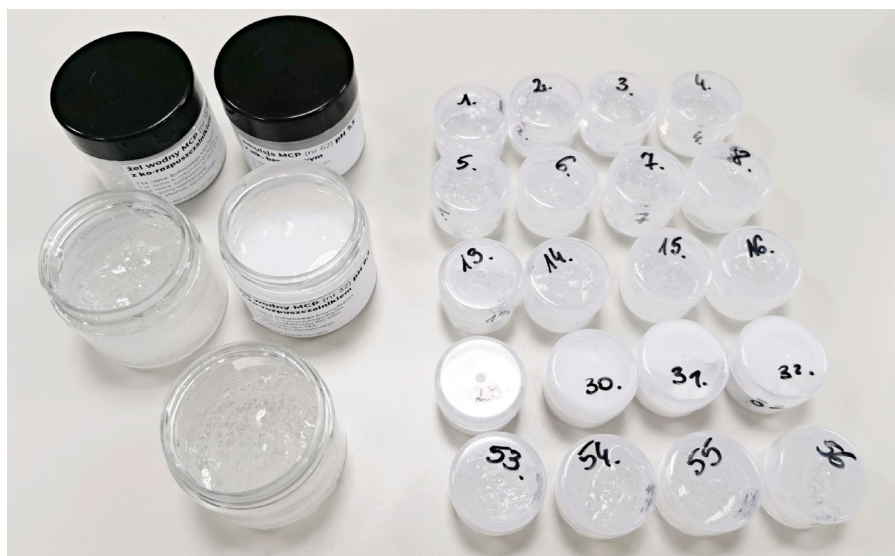


Il. 11. Muzeum Piastów Śląskich w Brzegu, czasza chrzcielnicy, 1576, widok sceny *Potop z Arką Noego*. Fot. S. Kalemba

a – stan po konserwacji, 2023, b – zaznaczenie wykonanych prób usuwania warstwy przemalowania, numeracja wg tab. 7, c – porównanie fragmentu czaszy chrzcielnicy przed (po lewej) oraz po usunięciu warstwy przemalowania (po prawej)



Il. 12. Komplet naczyń laboratoryjnych i materiałów potrzebnych do przygotowania zestawu wodnych roztworów wyjściowych MCP. 2024. Fot. P. Węgrzyn-Jankowiak



Il. 13. Zestaw małych żeli testowych MCP o różnym składzie i pH, ułatwiających wykonywanie prób oczyszczania warstwy malarskiej. 2024. Fot. P. Węgrzyn-Jankowiak

Bibliografia

- Auffret, Stéphanie, i Nikolaus Sydney Beall. *Cleaning of Wooden Gilded Surfaces: An Experts Meeting Organized by the Getty Conservation Institute, March 12–14, 2018*. Los Angeles: Getty Conservation Institute, 2019.
- Baij, Lambert, Joen Hermans, Bronwyn Ormsby, Petria Noble, Piet Iedema, i Katrien Keune. „A Review of Solvent Action on Oil Paint.” *Heritage Science* 8, nr 43 (2020).
- Borek, Zuzanna. „Zagadnienia badawcze dotyczące elementów dawnego ikonostasu z cerkwi pw. św. Sawy w Woli Korzenieckiej.” Praca magisterska, Akademia Sztuk Pięknych im. Jana Matejki w Krakowie, 2023.
- Kalemba, Sylwia. „Problematyka konserwacji i aranżacji wystawienniczej chrzcielnicy z 1576 roku, pochodzącej z kościoła św. Mikołaja w Brzegu.” Praca magisterska, Akademia Sztuk Pięknych im. Jana Matejki w Krakowie, 2023.
- Kędziora, Justyna. „Wodne metody oczyszczania malowideł sztalugowych na przykładzie konserwacji szesnastowiecznego włoskiego obrazu przedstawiającego wskrzeszenie Łazarza.” Praca magisterska, Akademia Sztuk Pięknych im. Jana Matejki w Krakowie, 2020.
- Kimbriel, Christine Slottved, i Jenny Rose. „The Modular Cleaning Program: First Impressions from a Four-day Course and Subsequent Implementation.” *WAAC Newsletter* 39, nr 2 (2017): 22–28.
- Kuźniar, Julia. „Zabytkowa rzeźba jako element ready-made w sztuce współczesnej. Problematyka konserwatorska asamblażu ‘Wypędzenie z Raju’ Władysława Hasióra ze zbiorów Muzeum Tatrzańskie w Zakopanem.” Praca magisterska, Akademia Sztuk Pięknych im. Jana Matejki w Krakowie, 2024.
- Litwin, Anna. „Konserwacja i restauracja obrazu Włodzimierza Tetmajera ‘Scena rodzinowa na wsi’ z 1889 roku z Muzeum Śląskiego w Katowicach. Próba ustalenia palety malarskiej artysty oraz usuwanie masy emulsyjnej z odwrocia obrazu przy użyciu nanokompozytowego organożelu pNIPA-LAP.” Praca magisterska, Akademia Sztuk Pięknych im. Jana Matejki w Krakowie, 2023.
- Mikler, Dagmara. „Transfery malowideł ściennych z kamienicy przy ulicy Sławkowskiej 18 w Krakowie. Rekonstrukcja cyfrowa fryzu na podstawie prac badawczych.” Praca magisterska, Akademia Sztuk Pięknych im. Jana Matejki w Krakowie, 2020.
- Olczyk, Monika. „Rozwarstwianie dwóch malowideł sztalugowych na jednym podobrazu drewnianym: ‘Portret szlachcianki herbu Ostoja’ (2. poł. XVI w.) i ‘Pieta’ (XVIII w.) z klasztoru Ojców Paulinów w Krakowie.” Praca magisterska, Akademia Sztuk Pięknych im. Jana Matejki w Krakowie, 2023.
- Pancerz, Agnieszka. „Problematyka konserwacji i restauracji siedemnastowiecznego epitafium Samuela i Rosiny Schaf z kościoła pw. św. Elżbiety we Wrocławiu.” Praca magisterska, Akademia Sztuk Pięknych im. Jana Matejki w Krakowie, 2023.
- Phenix, Alan, i Ken Sutherland. „The Cleaning of Paintings: Effects of Organic Solvents on Oil Paint Films.” *Reviews in Conservation* 2 (2001): 47–60.

- Stavroudis, Chris, i Tiarna Doherty. „A Novel Approach to Cleaning II: Extending the Modular Cleaning Program to Solvent Gels and Free Solvents, Part 1.” *WAAC Newsletter* 44, nr 3 (2007): 9–15.
- Stavroudis, Chris, i Tiarna Doherty. „The Modular Cleaning Program in Practice: Application to Acrylic Paintings.” *Smithsonian Contributions to Museum Conservation* 3 (2013): 139–145.
- Stavroudis, Chris, Tiarna Doherty, i Richard Wolbers. „A New Approach to Cleaning I: Using Mixtures of Concentrated Stock Solutions and a Database to Arrive at an Optimal Aqueous Cleaning System.” *WAAC Newsletter* 27, nr 2 (2005): 17–28.
- Stavroudis, Chris, Juliana Ly, i Donna Williams. „Solvents and Hansen Space in the MCP, Something New and Useful.” *WAAC Newsletter* 29, nr 3 (2007): 11–15.
- The Conservation of Easel Paintings*. Red. Joyce H. Stoner i Rebecca Rushfield. New York: Routledge, 2012.
- Węgrzyn, Paulina. „Metody badań obrazów sztalugowych na podobrazu drewnianym na przykładzie analizy i konserwacji obrazu z przedstawieniem ‘Matki Boskiej Hermanickiej’ (XVII w.).” Praca magisterska, Akademia Sztuk Pięknych im. Jana Matejki w Krakowie, 2020.
- Wolbers, Richard. *Cleaning Painted Surfaces: Aqueous Methods*. London: Archetype Publications, 2000.
- Wolbers, Richard, i Chris Stavroudis. „Aqueous Methods for the Cleaning of Paintings.” *W The Conservation of Easel Paintings*, red. Joyce H. Stoner i Rebecca Rushfield, 500–523. New York: Routledge, 2012.

Netografia

- „Modular Cleaning Program”. Dostęp 23 października 2022. <https://cool.culturalheritage.org/byauth/stavroudis/mcp/>.
- „Grupa Modular Cleaning Program in Practice na portalu społecznościowym facebook” – udostępnione na grupie materiały wideo. Dostęp 12 kwietnia 2024. <https://www.facebook.com/groups/268187987869905>

Inne

- Stavroudis, Chris. „The Modular Cleaning Program. Introduction and Theory. Online MCP Workshops”. Prezentacja w czasie warsztatów online, maj 2020.