

---

## Zastosowanie metody Bookkeeper w konserwacji akwarel, pastelów i innych zabytków na papierze, wykonanych w technikach wrażliwych na wodę: podsumowanie grantu\*

Władysław Sobucki, Grażyna Macander-Majkowska,  
Elżbieta Jeżewska, Anna Zatorska

notes 17\_2015  
konserwatorski

**Summary:** Władysław Sobucki, Grażyna Macander-Majkowska, Elżbieta Jeżewska, Anna Zatorska, *The Use of the Bookkeeper Method in the Conservation Treatment of Watercolours, Pastels and Other Heritage Items on Paper, Executed in Water-Sensitive Techniques: Post-Grant Results Summary*

A big obstacle in the deacidification of watercolours, pastels and other heritage items on paper, executed in water-sensitive techniques has been the lack of safe methods wherein both the deacidifying substance and the solvent would be inactive when in contact with the painting layer. The chance to eliminate the threat is offered by the Bookkeeper technology, i. e. one of the mass deacidification methods developed in USA in the 1980s. The article presents the conducted

---

\* Grant realizowany był w latach 2010–2013 w ramach środków na naukę. Oprócz autorów tekstu w badaniach uczestniczyły: D. Jarmańska, K. Królikowska-Pata-  
raja, dr J. Kurkowska, A. Nowicka, K. Załęska, dr I. Zajac i dr I. Zadrozna z Wy-  
działu Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki Akademii Sztuk Pięknych w War-  
szawie oraz D. Rams z Biblioteki Narodowej.

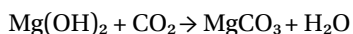
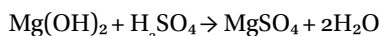
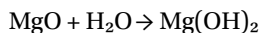
research project to examine the impact of deacidification using this method on the permanence of colour of the painting layers. Model samples underwent accelerated and natural aging tests. Additionally, tests have been conducted with the use of original objects – watercolours, gouaches, pastels and manuscripts.

### — Założenia badawcze

Dużym utrudnieniem przy odkwaszaniu akwarel, pasteli i innych zabytków na papierze wykonanych w technikach nieodpornych na wodę był dotychczas brak bezpiecznych sposobów postępowania, w których zarówno substancja odkwaszająca, jak i rozpuszczalnik byłyby nieaktywne w stosunku do warstwy malarskiej. Szansę wyeliminowania zagrożenia stwarza technologia Bookkeeper, jedna z metod masowego odkwaszania, którą opracowano w Stanach Zjednoczonych w latach 80. ubiegłego wieku. Stosowana w niej ciecz odkwaszająca jest zawiesiną bardzo rozdrobnionego, drobnokrystalicznego tlenku magnezu (MgO) w perfluoroheptanie (C<sub>7</sub>F<sub>16</sub>), organicznej cieczy charakteryzującej się całkowitą neutralnością w stosunku do tuszy, barwników i podobnych substancji wrażliwych na wodę i inne rozpuszczalniki. Perfluoroheptan nie powoduje także fizycznych zmian w papierze, charakterystycznych dla zabiegów wodnych – spulchniania i odkształcania arkuszy. Takie obserwacje wynikają z wieloletniej praktyki stosowania metody Bookkeeper do odkwaszania druków z XIX i XX wieku w Stanach Zjednoczonych, w Kanadzie i w Holandii, a od 2006 roku również w Polsce.

Naniesiony na powierzchnię obiektu tlenek magnezu ulega przemianie pod wpływem składników powietrza. W połączeniu z wodą tworzy wodorotlenek, który wnika w strukturę papieru i neutralizuje substancje kwaśne, a jego ewentualny nadmiar w reakcji z dwutlenkiem węgla przekształca się w ciągu kilku dni w stanowiący rezerwę

zasadową węglan magnezu. Proces ten opisują poniższe reakcje chemiczne, w których substancje kwaśne wyrażono jako kwas siarkowy:



Wpływ odkwaszania metodą Bookkeeper na papierowe podłoże jest już dostatecznie poznany<sup>1</sup>, dlatego w badaniach objętych niniejszym projektem skupiono się na ocenie ewentualnego wpływu tego sposobu postępowania na zmiany kolorystyczne farb. Dotychczas nie został on jednoznacznie określony.

### Przebieg badań

Do nanoszenia cieczy odkwaszającej wykorzystano zestaw „Bookkeeper Spray System”, który umożliwia równomierne jej rozprowadzenie na powierzchni obiektu.

Do oceny wpływu odkwaszania na trwałość barwy warstw malarskich wykorzystano pomiar parametrów  $L^*a^*b^*$ , które definiują kolor w układzie barw CIE  $L^*a^*b^*$ . Wartości  $a^*$  odpowiadają barwom czerwonym ( $a^* > 0$ ) i zielonym ( $a^* < 0$ ), wartości  $b^*$  barwom żółtym ( $b^* > 0$ ) i niebieskim ( $b^* < 0$ ), a wartości  $L^*$  (jasność) zmieniają się od 0 (czerni) do 100 (biel).

---

<sup>1</sup> S.D. Stauderman, I. Brückle, J.J. Bischoff, *Observations on the Use of Bookkeeper® Deacidification Spray for the Treatment of Individual Objects*, „The Book and Paper Group Annual” 1996, t. 15, <http://cool.conservation-us.org/coolaic/sg/bpg/annual/v15/bp15-17.html> [dostęp: 29.07.2014]; S. Zumbühl, S. Wuelfert, *Chemical Aspects of the Bookkeeper Deacidification of Cellulosic Materials. The Influence of Surfactants*, „Studies in Conservation” 2001, t. 46, nr 3, s. 169–180; T. Kozielec, *Ocena wpływu masowego odkwaszania metodami: Bookkeeper, Battelle, Libartec i DAE na wybrane właściwości papieru*, „Notes Konserwatorski” 2007, nr 11, s. 277–300.

Sumaryczne zmiany wartości  $L^*a^*b^*$  wyraża różnica barwy ( $\Delta E$ ), obliczana według zależności:

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

w której  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$  oznaczają – w omawianym badaniu – zmiany wartości  $L^*a^*b^*$  powstałe w wyniku odkwaszania.

Oznaczenie różnicy barwy przeprowadzono na spektrofotometrze Elrepho 450 SF prod. Datacolor (Szwajcaria), który przed każdą serią pomiarów był skalowany na wzorcach bieli, czerni i zieleni. Aparat umożliwia bezpośredni odczyt różnicy barwy ( $\Delta E$ ).

Pomiary wykonano przed odkwaszeniem oraz po 10 dniach od zabiegu, czyli po okresie, w którym następuje ustabilizowanie efektów odkwaszania.

### **Badania z wykorzystaniem prób wzorcowych**

Pierwsze zadanie projektu obejmowało przeprowadzenie testów starzeniowych, które polegały na naświetlaniu prób testowych światłem lampy ksenonowej w aparacie Xenotest 150S przez okres 14 dni.

Próbami testowymi były akwarelowe plamki naniesione na dwóch rodzajach papieru akwarelowego. Użyto następujących pigmentów: aury pigmentu, azurytu, bieli cynkowej, bieli ołowiowej, czerni kostnej, czerwieni kadmowej, gumiguty, indygo, koszenili, kraplaka alizarynowego, puzzoli, ultramaryny naturalnej, ugru, umbry naturalnej, umbry palonej i żółcieni chromowej<sup>2</sup>. Spoiwem farb sporządzonych z tych pigmentów była guma arabska.

---

<sup>2</sup> Próbki pigmentów zostały udostępnione przez dr D. Stępień z Katedry Techniki i Technologii Malarstwa na Podłożach Ruchomych ASP w Warszawie. Serdecznie dziękujemy.

Testy starzeniowe wykazały brak negatywnego wpływu odkwaszania metodą Bookkeeper na trwałość akwarelowych wybarwień, a wniosek ten umożliwił rozpoczęcie – przewidzianych w drugim etapie projektu – badań na oryginalnych obiektach<sup>3</sup>.

Uzupełnieniem powyższych badań był test naturalnego starzenia, któremu poddano próby wzorcowe przygotowane z użyciem czterech innych pigmentów: błękitu pruskiego, cynobru, glejty i minii. Naturalne starzenie polegało na przechowywaniu odkwaszonych i nieodkwaszonych prób w warunkach pokojowych przez 24 miesiące.

Test naturalnego starzenia potwierdził brak istotnego wpływu odkwaszania preparatem Bookkeeper na zmiany kolorystyczne farb<sup>4</sup>.

### **Badania z wykorzystaniem oryginalnych obiektów**

Finalny etap badań polegał na odkwaszeniu metodą Bookkeeper wybranych obiektów wykonanych w technikach wrażliwych na wodę i inne rozpuszczalniki oraz na ocenie wpływu odkwaszania na trwałość koloru w tych obiektach. Badaniem objęto łącznie 34 obiekty, w tym:

---

<sup>3</sup> Wyniki tego etapu badań zostały już opublikowane, por. W. Sobucki, G. Macander-Majkowska, D. Rams, D. Jarmańska, *Badania nad odkwaszaniem akwarel*, „Notes Konserwatorski” 2012, nr 15, s. 74–82; były także dwukrotnie prezentowane w postaci posterów: E. Jeżewska, J. Kurkowska, K. Załęska, *Badania nad odkwaszaniem akwarel preparatem Bookkeeper*, sesja naukowa: *Zastosowanie metod fizykochemicznych w obszarze interdyscyplinarnych badań dziedzictwa kulturowego*, Wrocław, 19 marca 2012 r.; oraz E. Jeżewska, J. Kurkowska, K. Załęska, A. Zatorska, *Research on Deacidification of Watercolors*, konferencja *Optics for Arts, Architecture and Archeology IV*, Monachium, 15–16 maja 2013 r.

<sup>4</sup> W. Sobucki, G. Macander-Majkowska, *Badania nad odkwaszaniem akwarel. Testy starzeniowe – suplement*, „Notes Konserwatorski” 2014, nr 16, s. 95–99.

- 18 akwarel i gwaszy oraz akwarel wykonanych z udziałem innych technik;
- 6 rękopisów, w tym jeden z akwarelą i gwaszem;
- 6 pasteli, w tym jeden z gwaszem i kredką;
- 2 kolorowe drzeworyty japońskie;
- 1 mapę miedziorytniczą, kolorowaną akwarelą;
- 1 litografię kolorowaną akwarelą.

Wykaz objętych badaniem obiektów wraz z podstawowymi danymi przedstawiono w tabeli 1, a wybrane ich przykłady na fotografiach 1-5.

Przed odkwaszeniem ustalony został skład warstwy malarskiej każdego obiektu. Identyfikowano pigmenty (analiza mikrochemiczna, elektronowa mikroskopia skaningowa – SEM-EDS) oraz spoiwo (analiza mikrochemiczna, spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera – FTIR). Oznaczono także skład włókniasty papierowych podłoży (według normy PN-92/P-50116/03) oraz ich grubość. W oparciu o uzyskane wyniki podejmowano decyzję o sposobie odkwaszania.

W przypadkach, gdy charakter obiektu umożliwiał oznaczenie pH, dokonywano pomiarów przed odkwaszeniem oraz po upływie 10 dni od odkwaszenia, oceniając w ten sposób efekt zabiegu. Pomiary wykonano standardową metodą kontaktową (TAPPI, T 529 om – 88), stosując wodę odjonizowaną o odpowiednio niskim elektrycznym przewodnictwie właściwym.

### **Omówienie wyników**

Brak jest ścisłych kryteriów, które wyznaczałyby dopuszczalną zmianę barwy w trakcie zabiegów konserwatorskich. Biorąc pod uwagę, że  $\Delta E = 1$  jest niedostrzegalna przez połowę populacji ludzkiej, wartości  $\Delta E$  w granicach 1-2 uznaje się za nieistotne, a wartości  $\Delta E$

w przedziale 2–3,5 za niewielkie<sup>5</sup>, zmianę barwy odpowiadającą wartości  $\Delta E$  w granicach 3,5–4,0 przyjęto za akceptowalną w pracach konserwatorskich.

Z 34 obiektów objętych badaniem, 23 zostały odkwaszone od strony odwrocia. W tej grupie znajdowało się:

- 12 akwarel i obiektów wykonanych w technikach mieszanych, w których akwarela stanowiła wiodący składnik;
- 1 gwasz;
- 2 obiekty graficzne kolorowane akwarelą (litografia, miedzioryt);
- 2 japońskie drzeworyty kolorowe;
- 6 pasteli.

Tylko w przypadku jednego pastelu w jednostkowym pomiarze różnica barwy po odkwaszeniu nieznacznie przekroczyła przyjętą za graniczną wartość 4, wynosząc 4,12. Ten sposób postępowania należy zatem uznać za bezpieczny dla konserwowanych prac i godny rekomendowania do stosowania w praktyce konserwatorskiej.

Jednocześnie w każdym przypadku wartość pH – zmierzona zarówno od lica, jak i od odwrocia – uległa poprawie, często bardzo znacznej, przekraczając na stronie odkwaszanej na ogół wartość 7.

Dobre wyniki odkwaszania uzyskano także w przypadku odkwaszenia z obydwu stron sześciu rękopisów napisanych atramentem żelazowo-galusowym. Ciecz odkwaszająca nanoszona była równomiernie na obydwie strony. Uzyskano pełną neutralizację substancji kwaśnych (pH powyżej 7), a różnica barwy tylko w jednym pomiarze była nieznacznie zawyżona – wynosząc 4,22. Biorąc pod uwagę fakt, że środek odkwaszający aplikowany był bezpośrednio na tekst rękopisów, wynik należy uznać za bardzo obiecujący.

---

<sup>5</sup> M. Ciechańska, B.F. Zerek, *Zmiany kolorystyczne w świetle i w ciemności. Porównanie trwałości koloru tuszy, tonerów, farb drukarskich i artystycznych*, „Notes Konserwatorski” 2008, nr 12, s. 103–124.

Tabela 1. Wykaz odkwaszanych obiektów

	Tytuł	Autor	Data powstania	Format (cm)	Technika wykonania
1	Zima	Leon Stachóński	1926	44 x 70	akwarela
2	Drzewa	R. Kaczkowski	1951	19 x 26	akwarela
3	Drzewo genealogiczne	nieznany	XVIII/XIX w.	32,7 x 40,5	rękopis, akwarela, gwasz
4	Ischia	nieznany	XIX/XX w.	13,3 x 20,3	gwasz
5	Powstańcy	nieznany	2 poł. XIX w.	24 x 31	litografia kolorowana akwarelą
6	Ręboszewo	L. Pazda	1934	21,6 x 31,0	akwarela
7	Pałac w Łazienkach	Władysław Chmieliński	XX w.	25 x 35	akwarela, gwasz
8	Pejzaż z drzewem	nieznany	2 poł. XX w.	50,0 x 32,4	akwarela
9	Portret kobiety	Antoni Waśkowski	1 poł. XX w.	50,0 x 34,5	pastel
10	Portret mężczyzny	Antoni Waśkowski	1 poł. XX w.	64,0 x 46,5	pastel
11	Dokument	nieznany	1804	35 x 45	rękopis
12	Dokument	nieznany	1805	35 x 43	rękopis
13	Dokument	nieznany	1864	35,8 x 43,5	rękopis
14	Dokument	nieznany	1899	35 x 45	rękopis

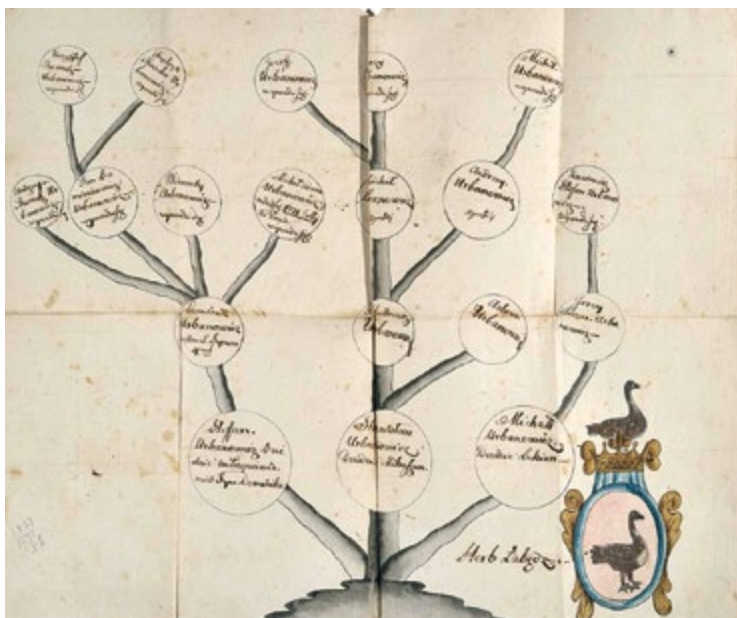


Tabela 1. Wykaz odkwaszanych obiektów c.d.

	Tytuł	Autor	Data powstania	Format (cm)	Technika wykonania
15	List	Bohdan Poczobut Odlanicki	1905	21 x 13	rękopis
16	Portret kobiety siedzącej	J. Rybałtowski	1933	65 x 85	pastel, gwasz, kredka
17	Uchiwakamaru wtórujący na flecie koncert...	Utagawa Kuninaga	ok. 1800	36,8 x 25,4	japoński drzeworyt kolorowy
18	Uchiwakamaru wtórujący na flecie koncert... (2)	Utagawa Kuninaga	ok. 1800	38,7 x 25,0	japoński drzeworyt kolorowy
19	Polowanie na niedźwiedzia	Julian Fałat	1891	51,0 x 92,5	akwarela, gwasz, pastel
20	Zatoka	Lotz (?)	XX w.	22 x 32	akwarela
21	Pejzaż z ulami i wieżą	J. Kromuszczyński	1949	21,5 x 31,5	akwarela, gwasz
22	Portret młodej kobiety	nieznany	XIX w.	69,0 x 54,5	pastel
23	Begonia	L. Boniecki	XX w.	61,2 x 48,5	akwarela
24	Kraków	A. Korczak	XX w.	34,5 x 25,0	akwarela
25	Dziewczyzna z wiśniami	Stanisław Zawadzki	1928	34,5 x 43,0	akwarela
26	Exlibris	Witkacy	1920	11 x 13	akwarela, atrament, pastel

Tabela 1. Wykaz odkwaszanych obiektów c.d.

27	Mapa Polski	Wyd. Schneider und Weigfschen Kunst, Nürnberg	1796	78 x 58	miedzioryt kolorowany akwarelą
28	Kobieta w stroju ludowym	Aleksander Augustynowicz	XIX/XX w.	37,5 x 27,0	akwarela
29	Dworek z ogrodem	Nieznany	XIX/XX w.	32,5 x 51,0	akwarela
30	Czerwony Kapturek	Nieznany	XIX/XX w.	32,5 x 51,0	akwarela
31	Portret dziewczyny	Teodor Axentowicz	XIX/XX w.	50 x 34,5	pastel
32	Błękitny pejzaż	Samuel A. Weiss	XIX/XX w.	28,5 x 38	pastel
33	Brzeg morza	Samuel A. Weiss	XIX/XX w.	25 x 31	akwarela
34	Rozlewisko jesienią	John Faulkner	2 poł. XIX w.	29 x 45,5	akwarela



Fot. 1



Fot. 2

Fot. 1.  
Drzewo genealogiczne, XVIII/XIX w.,  
akwarela, gwasz, atrament, autor  
nieznany  
(fot. G. Macander-Majkowska)

Fot. 2.  
*Uchiwakamaru wtórujący na flecie...*,  
Utagawa Kuninaga, ok. 1800 r., drzeworyt  
kolorowany  
(fot. R. Stasiuk)



Fot. 3.  
Kraków,  
A. Korczak, XX w.,  
akwarela  
(fot. G. Macander-  
-Majkowska)

Przez nanoszenie środka odkwaszającego od lica odkwaszono także pięć akwarel, w tym dwie od lica i odwrocia. Wprawdzie w większości pomiarów różnica barwy powstała wskutek odkwaszania była niższa niż graniczna wartość 4, to jednak w trzech przekroczyła tę wartość, wynosząc: 5,52 (syntetyczna czerwień żelazowa), 5,02 (cynober), 6,02 (indygo i żółcień organiczna).

Nieco wyższa w tych przypadkach różnica barwy spowodowana jest utrzymaniem się na powierzchni warstwy malarskiej białych drobin substancji odkwaszającej, nie jest natomiast wywołana zmianami chemicznymi w jej obrębie. Niemniej jest to powód, by sugerować, że decyzja o ewentualnym odkwaszaniu preparatem Bookkeeper od lica



Fot. 4.  
Kobieta w stroju  
ludowym,  
Aleksander  
Augustynowicz,  
XIX/XX w.,  
akwarela  
(fot. G. Macander-  
-Majkowska)

powinna być podejmowana bardzo rozważnie i to tylko w sytuacji, gdy odwrócenie nie jest dostępne, na przykład wówczas, kiedy obiekt jest naklejony na inne podłoże, którego usunięcie nie jest możliwe lub nie jest przewidziane w programie prac konserwatorskich<sup>6</sup>.

---

<sup>6</sup> Szczegółowe omówienie wyników badań dotyczących odkwaszania oryginalnych obiektów znaleźć można w publikacjach: W. Sobucki, G. Macander-Majkowska, J. Kurkowska, K. Królikowska-Pataraja, *Odkwaszanie akwarel i pasteli*, „Ochrona Zabytków” 2013, t. 66, nr 1-4, s. 115-123 oraz W. Sobucki, G. Macander-Majkowska, A. Nowicka, *Odkwaszanie rękopisów i akwarel preparatem Bookkeeper*, „Notes Konserwatorski” 2014, nr 16, s. 86-94.



**Fot. 5.**  
Portret  
dziewczyny, Teodor  
Axentowicz,  
XIX/XX w., pastel  
(fot. G. Macander-  
-Majkowska)

### Podsumowanie

Przeprowadzone w trakcie realizacji niniejszego projektu badania wykazały, że odkwaszanie preparatem Bookkeeper od odwrocia akwarel, gwaszy, pasteli i podobnych obiektów wykonanych w technikach wrażliwych na wodę i inne rozpuszczalniki jest bezpieczne. Pozwala najczęściej uzyskać pełne zneutralizowanie substancji kwaśnych strony odkwaszanej i znaczną poprawę odczynu zmierzonego od strony przeciwnej. Uzyskiwanie takich efektów odkwaszania należy uznawać za optymalne. Przy nanoszeniu środka odkwaszającego od odwrocia stopień odkwaszenia lica zależy naturalnie także od gru-

bości podłoża i stopnia przenikania substancji odkwaszającej przez strukturę papieru.

Metoda Bookkeeper okazała się przydatna również do odkwaszania rękopisów zapisanych dwustronnie atramentem żelazowo-galusowym, stwarzając szansę pełnej neutralizacji substancji kwaśnych w obiekcie.

Odkwaszanie od lica prac malarskich na papierze powinno być rozważane na pewno tylko w przypadku, gdy nie jest możliwe wykonanie zabiegu od odwrocia, na przykład kiedy obiekt jest naklejony na dodatkowe podłoże, a program prac konserwatorskich nie przewiduje jego usuwania. Zaleca się wtedy osłonięcie partii barwnych, by zapobiec osadzaniu się na nich pyłu substancji odkwaszającej, albo też rozważenie możliwości delikatnego usunięcia nalotu po zabiegu.