

**Hanna Straus, Halina  
Rosa, Władysław Sobucki**

---

**Dogarbowywanie i natłuszczanie  
skórzanych opraw książek**

---

Ochrona Zabytków 51/4 (203), 386-395

---

1998

Artykuł został zdigitalizowany i opracowany do udostępnienia w internecie przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego. Artykuł jest umieszczony w kolekcji cyfrowej [bazhum.muzhp.pl](http://bazhum.muzhp.pl), gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

## DOGARBOWYWANIE I NATŁUSZCZANIE SKÓRZANYCH OPRAW KSIĄŻEK

### Garbowanie skóry surowej

Garbowanie jest jednym z najważniejszych etapów wyprawy skóry, czyli procesu przeobrażenia skóry surowej w wyrób, który nie ulega łatwo gniciu i jednocześnie charakteryzuje się wieloma cennymi właściwościami użytkowymi, takimi jak miękkość, elastyczność, ciągliwość itp.

Garbowanie poprzedzone jest wieloma czynnościami, w trakcie których skóra, ze stanu, jaki wykazuje bezpośrednio po zdjęciu ze zwierzęcia, przekształcana jest w tzw. goliznę, czyli tkankę prawie wyłącznie kolagenową<sup>1</sup>, zdolną do przyjęcia garbników. Jedną z tych czynności jest wapnienie, które umożliwia usunięcie ze skór okrywy włosowej oraz powoduje spulchnienie tkanki skórnej.

Pierwotne sposoby wyprawy polegały na wędzeniu skór w dymie z ziół. Jedną z najstarszych metod przerobu skóry surowej w użytkową, która służyła człowiekowi jako odzież lub posłanie, było wcieranie w nią tłuszczów. Istnieją dowody na to, że na wiele lat przed naszą erą znano już garbowanie alunowe i roślinne. To ostatnie, ze względu na kolor, jaki uzyskują skóry w trakcie garbowania, nazywano niekiedy „czerwono-skórnictwem”, w odróżnieniu od „białoskórnictwa” — garbowania glinowego, dającego skóry w kolorze białym<sup>2</sup>.

Do najważniejszych cech nadawanych skórze w trakcie wyprawy należą<sup>3</sup>:

- poprawa odporności na procesy gnilne i na hydrolizę enzymatyczną;
- zanik rogowatego wysychania, z równoczesnym zachowaniem porowatości, przy wielokrotnym nawet nawilżaniu i suszeniu skóry garbowanej;
- zmniejszenie zdolności do wchłaniania wody i do pęcznienia oraz związany z tym spadek stopnia uwodnienia skóry garbowanej w porównaniu ze skórą surową;
- wzrost elastyczności materiału.

Obecnie najczęściej stosowanym sposobem garbowania jest garbowanie chromowe. Natomiast skóry opraw książkowych, a także inne skóry zabytkowe były zwykle garbowane roślinnie.

### Garbniki roślinne

Garbniki roślinne są naturalnymi substancjami, powszechnie występującymi we wszystkich niemal roślinach. W krzewach i drzewach najczęściej zgrupowane są w korze oraz w rozmieszczonej wokół rdzenia twardej drewna. W znacznych ilościach można je również znaleźć w okrywach nasion i owoców, a także w naroślach patologicznych na drzewach, takich jak galasy.

Liście zwykle zawierają niewielką ilość garbników. Jedyny wyjątek stanowią liście sumaku, które zawierają 20–27% garbników. W klimacie umiarkowanym rośliny garbnikodajne zawierają nie więcej niż 10% garbników. Rośliny o wysokiej zawartości garbników rosną w klimacie gorącym i wilgotnym. W garbarstwie wykorzystuje się tylko te ich części, które zawierają co najmniej 5% garbników.

Nie jest do końca poznana rola, jaką odgrywają garbniki w organizmach roślinnych. Prawdopodobnie, obok innych funkcji spełniają one także rolę ciał odpornościowych, chroniących roślinę przed grzybami i owadami<sup>4</sup>.

Według Proctera, na podstawie produktów rozkładu otrzymany przy ogrzewaniu w temp. 180–200°C, garbniki roślinne dzieli się na garbniki pirogalolowe i pirokatechninowe. Te pierwsze w trakcie ogrzewania dają pirogalol, a drugie — pirokatechinę<sup>5</sup>.

Według Nikitina zaś, ze względu na sposób budowy cząsteczki, wśród garbników wyróżnia się następujące ich rodzaje<sup>6</sup>:

- garbniki hydrolityczne (galotanimy),
- garbniki elagenowe (częściowo hydrolizujące),
- garbniki skondensowane (niehydrolizujące).

Garbniki hydrolityczne zawarte są we wszystkich rodzajach tzw. galasówek, czyli patologicznych naroślach na liściach i owocach dębu, a także w sumaku, myrobalonie, w liściach klonu, w świeżych liściach kasztana jadalnego, w herbacie i w zielonej kawie. Zalicza się je także do garbników pirogalolowych.

Garbniki elagenowe także należą do garbników pirogalolowych. Występują w lupinach owoców drzewa granatu, w sumaku, w myrobalonie, tureckich gala-

1. Kolagen, najważniejszy składnik skór zwierzęcych, jest białkiem włóknistym z grupy skleroprotein. Udział kolagenu wśród wszystkich białek skóry sięga 85%.

2. A. Samsonowicz, *Z badań nad wytwórczością skórzaną w Polsce wczesnośredniowiecznej*, „Kwartalnik Historii Kultury Materialnej”, t. 22, 1974, s. 633–653.

3. W. Lasek, *Kolagen: chemia i wykorzystanie*, Warszawa 1978, s. 222–223.

4. S. Prosiński, *Chemia drewna*, Warszawa 1984, s. 388–395.

5. J. Janicki, M. Żurakowski, *Garbniki roślinne. Surowiec. Technologia. Analiza*, Warszawa 1951.

6. Tamże oraz: H. Krach, *Chemia stosowana w drzewnictwie*, Warszawa 1973, s. 174–177.

sówkach, owocach algarobilli i w garbniku divi-divi. W liściach i korze dębu także znajdują się garbniki elagenowe, które łatwo ulegają utlenieniu i kondensacji. Stąd też w drewnie dębowym przeważają już garbniki skondensowane. Występują one ponadto wśród garbników kasztanowca, valonei, gambiru, katechu, quebracho, kory świerkowej, hemloku, wierzby, osiki, mimozy i drzewa mangrowego.

Porównanie właściwości garbników hydrolitycznych i skondensowanych przedstawiono w tabeli 1.

**Tabela 1. Właściwości garbników hydrolitycznych i skondensowanych**

Garbniki hydrolityczne (pirogalolowe)	Garbniki skondensowane (pirokatechinowe)
Poprawiają odporność skóry na starzenie	Poprawiają odporność skóry na starzenie, choć w mniejszym stopniu niż garbniki hydrolityczne
Ich ekstrakty zawierają więcej substancji niegarbujących, węglowodanów, soli oraz innych substancji	Ich ekstrakty charakteryzują się wysokim stopniem czystości
Są mniej odporne na działanie enzymów, łatwo ulegają hydrolizie	Wykazują większą odporność na działanie enzymów proteolitycznych
Dają skóry bardziej miękkie i mniej wypełnione	Lepiej wypełniają skórę i bardziej ją usztywniają
Ze skórą wiążą się trwale, nadając jej cechy lepszej odporności na wnikanie wody	Woda usuwa je łatwiej ze skóry niż garbniki hydrolityczne
Dzięki zawartości soli słabych kwasów w pewnym stopniu odznaczają się właściwościami buforującymi	Charakteryzują się mniejszą niż garbniki hydrolityczne zdolnością buforowania skóry
Dobrze rozpuszczają się w zimnej wodzie. Posiadają zdolność garbowania w stężonych roztworach wodnych	Trudno uzyskać roztwory stężone. Lepiej rozpuszczają się w gorącej wodzie
W porównaniu z garbnikami skondensowanymi charakteryzują się mniejszym powinowactwem wobec skóry	Ze względu na duży rozmiar cząstek i dużą reaktywność, wykazują duże powinowactwo wobec skóry

## Historyczne sposoby garbowania roślinnego

Różne garbniki powodują różne zabarwienie skóry. Garbniki pirogalolowe zabarwiają skóry na jasny, beżowo-kremowy kolor, garbniki pirokatechinowe zaś nadają skórze zabarwienie czerwono-brązowe. Wydaje się więc naturalne, że kryterium wyboru rodzaju garbnika przez dawnych garbarzy było ściśle związane właśnie z rodzajem zabarwienia, jakie skóra miała uzyskać. Drugim ważnym czynnikiem, wpływającym w bardzo poważnym stopniu na stosowanie określonych surowców garbnikodajnych, była możliwość pozyskiwania ich na konkretnym obszarze i w konkretnym czasie. Stąd wynikała różnorodność stosowanych garbników.

W Polsce wczesnośredniowiecznej (prawdopodobnie już w X–XI w.), obok dominującej wyprawy tłuszczowej, znano niektóre sposoby roślinnego garbowania skór. Materiały wykopaliskowe z Wrocławia, Opola i Gdańska, potwierdziły stosowanie w tych czasach kory dębowej, świerkowej, brzozonej i wierzbowej. Garbowanie roślinne wykonywano w kadziach, często wpuszczonych w ziemię (garbowanie dołowe), w których skóry przesypano rozdrobnioną korą i zalewano wodą. Z czasem przesypanie korą zastąpiono specjalnie sporządzanymi brzeczkami, czyli wodnymi wyciągami z materiałów garbnikodajnych<sup>7</sup>.

W Polsce w XVI–XVIII w. najczętniej i najpowszechniej wykorzystywano garbniki pochodzące z kory młodych dębów. Stąd też sam proces garbowania określano wówczas często mianem „dębienia” skór. Poza korą, w garbarstwie w dawnej Polsce używano narośli występujących na dębach, tzw. dębianek, nazywanych nieślusnie również galasówkami. Dębianki określano również mianem „knoprów” (z niem. *Knopperrn*). Dawały one skóry miękkie i elastyczne o niezbyt ładnym, brudnawym zabarwieniu. Ze względu na szybkie przenikanie w głąb skóry, stosowano je w pierwszej fazie garbowania.

Oprócz kory dębowej i dębianek w garbarstwie wykorzystywano także korę świerkową. Jednak ze względu na dużą zawartość w niej cukru, który sprzyjał zakwaszeniu brzeczek, stosowano ją jedynie jako składnik pierwszych kadzi. Do ostatniego dołu w najlepszych warsztatach dodawano liści sumaku, którego garbniki zapewniały skórom odporność na działanie światła i zabezpieczały je przed ciemnieniem. Sumak, podobnie jak kora brzozy, barwił skóry na jasnozielonkawy odcień. Stosowanie kory brzozonej należało jednak do rzadkości. Skóry nią garbowane cechowała — podobnie jak skóry wyprawiane korą świerkową — gąbczastość oraz nieściskość tkanki, zwiększająca jej podatność na rozrywanie. Kiedy w XVII w. zaczynało brakować młodych dębów, do wyprawy miękkich skór

7. I. Turnau, *Polskie skórnictwo*, Wrocław 1983, s. 7–11.

juchtowych zaczęto używać odmian kory wierzbowej, takich jak wiklina i rokitnica, ocenianych jako dobry surowiec garbarski. Kora wierzbowa decydowała o jasnym odcieniu skóry, nadawała jej miękkość i elastyczność.

W XVIII-wiecznej Polsce baza surowcowa uległa stopniowemu rozszerzeniu. Nadal jednak podstawowym surowcem garbarskim była kora dębowa, której przypisywano najwyższą jakość i uniwersalne działanie na różne gatunki skór. Obok niej w pierwszej połowie stulecia „*kordybanicy mają używać do garbowania skór galasu i ziele bobrowki, a także sumaku i wszelkich ziół*”<sup>8</sup>. W tym samym okresie czerwono-skórnicy krakowscy stosowali podobnie ulepszenia technologiczne. Podobno jednak „*uzupełniające zabiegi znano już wcześniej, gdyż garbarz poznański z 1586 r. trzymał skóry wołowe i jałowicze w zielech*”<sup>9</sup>. Z punktu widzenia przepisów cechowych takie praktyki były wówczas nielegalne. Stosowano je jednak wbrew zakazom dla uszlachetnienia skór. Garbniki ziołowe miały bowiem przyspieszać procesy garbarstwa właściwego. Tymczasem w XVIII wieku zaczęto sporadycznie, a szerzej w wieku XIX stosować drewno quebracho, sprowadzane z Ameryki Południowej. Garbnik quebracho nadawał skórze kolor czerwony.

Wybór określonego gatunku garbnika miał poważny wpływ na zabarwienie garbowanej nim skóry. O jej ostatecznym charakterze decydowali jednak często garbarze w ostatniej fazie wykańczania skór, dobarwiając je w miarę potrzeby<sup>10</sup>.

### Charakterystyka wybranych ekstraktów garbarskich<sup>11</sup>

Pod określeniem ekstraktów garbarskich kryją się dostępne w handlu środki garbujące, występujące w postaci stałej lub w postaci stężonych roztworów. Każdy ekstrakt charakteryzuje się określonym stopniem czystości, czyli wyrażonym w procentach stosunkiem zawartości garbników do całkowitej zawartości substancji rozpuszczalnych. Im wyższy stopień czystości ekstraktu, tym na ogół lepsze przejawia on właściwości garbujące i większe powinowactwo wobec skóry. Stopień czystości omawianych ekstraktów oraz pH ich roztworów wodnych zestawiono w tabeli 2.

**Ekstrakt z drewna quebracho.** Quebracho rośnie w południowej Ameryce, głównie w Argentynie, Paragwaju, Urugwaju i Boliwii. Średnio zawiera ok. 20% garbników.

Garbniki drewna quebracho należą do grupy pirokatechinowych. Występują w handlu w dwóch różnych odmianach: zwykłej i siarczynowanej<sup>12</sup>. Ekstrakt quebracho zwykły (*ordinary*) nie rozpuszcza się w zimnej

wodzie. Garbniki zawarte w ekstrakcie zwykłym nie nadaje się bezpośrednio do użycia, ponieważ po ostygnięciu z ich roztworów wydziela się dużo osadu. Ekstrakt quebracho siarczynowany łatwo rozpuszcza się w zimnej wodzie. Obie odmiany ekstraktu występują w handlu w postaci stałej: quebracho zwykły w postaci bloków, quebracho siarczynowany w postaci brył i proszków.

Ekstrakty quebracho garbują szybko i dają skórę brązowoczerwonej barwy, pełną, ścisłą i dobrej jakości.

**Ekstrakt z drewna kasztanowego.** Do wyrobu ekstraktów garbarskich używa się drewna kasztana jadalnego z krajów śródziemnomorskich Europy i Afryki, które zawiera ok. 10% garbników. Garbniki zawarte w drewnie kasztanowym należą do garbników pirogalolowych. Brzeczki z nich są kwaśne — pH 3,2–3,5.

Ekstrakt kasztanowy nabiera cennych właściwości środka dogarbowyującego dopiero po „słodzeniu”, czyli po sztucznym obniżeniu kwasowości. Ekstrakty takie są również dostępne w handlu. Stępienie wysokiej naturalnej kwasowości ekstraktu wykonuje się poprzez działanie nań siarczynami z dodatkiem ługu sodowego bądź węglanu sodowego, boraksu lub fosforanu trójso-dowego.

Ekstrakty kasztanowe szybko przenikają w głąb skóry i szybko garbują. Barwa skór garbowanych przy ich pomocy jest jasnobrązowa, dość odporna na działanie światła.

Tabela 2. Charakterystyka dostępnych w handlu ekstraktów garbarskich

Rodzaj ekstraktu	Stopień czystości (w %)	pH roztworu
Drewno quebracho, zwykły	93	5
Drewno quebracho, siarczynowany		
— bryły	90	4,6
— proszek	83	4,4
Drewno kasztana	79–83	4,5
Kora i drewno dębu	do 60	3,7
Kora mimozy		
— bloki	powyżej 70	5
— proszek	70–80	4–4,5
— roztwór	powyżej 70	4–5
Kora świerkowa	50–65	—
Liście sumaku	69	4

8. I. Turnau, *Garbarstwo na ziemiach polskich w XVI–XVIII w.*, Wrocław 1975, s. 60.

9. Tamże, s. 109.

10. I. Turnau, *Polskie...*, s. 48–49.

11. W. Lasek, *Wykańczalnictwo skór miękkich*, Warszawa 1971, s. 207.

12. Siarczynowanie (sulfutowanie) ekstraktów garbarskich polega na traktowaniu gorącego roztworu garbników mieszaniną siarczynu i wodorosiarczynu sodowego, por.: O. Rodziewicz, *Garbniki roślinne i syntetyczne — własności i zastosowanie*, Warszawa 1962, s. 8–15.

Ekstrakty z kory i z drewna dębowego. Kora dębowa ze względu na swe właściwości i wysoką cenę używana jest przy produkcji skór najwyższej jakości. Garbnik kory dębowej należy do najszlachetniejszych.

Kora zawiera średnio około 9% garbników. W dużym stopniu jest to jednak uzależnione od wieku drzewa i wartość ta waha się w granicach 6–17%. Ekstrakty z kory dębowej zawierają dość dużo, bo około 2,5% cukrów. Garbują dość powoli, ale dają skóry o bardzo dobrych właściwościach, ściśle, pełne, o brązowej barwie, z lekko zielonkawym odcieniem. Kora dębowa stosowana jest głównie w stanie zmielonym jako materiał do posypywania skór w zasypach.

Drewno dębowe zawiera 3,5 do 9% garbnika w drzewach starszych. Ekstrakty dębowe są zagęszczanymi wyciągami wodnymi z drewna różnych gatunków dębów. Produkowane są w Polsce w formie stałej — w blokach lub sproszkowane, a także w postaci płynnej. Garbniki zawarte w ekstrakcie drewna dębowego należą do grupy garbników pirogalolowych. Brzeczki z nich otrzymane są kwaśne, garbują powoli, dając skórę o ciemnobrązowej barwie z odcieniem zielonkawym, pełne i dobrej jakości.

**Ekstrakt z kory mimozy.** Kora mimozy pozyskiwana jest z różnych gatunków akacji, rosnących w Australii i Południowej Ameryce, Afryce, Indiach. Zawiera średnio około 35% garbników i jest obok quebracho i kasztana jednym z najpoważniejszych światowych surowców garbnikodajnych.

Garbniki mimozy należą do grupy garbników pirokatechinowych. Są bardzo łatwo rozpuszczalne w wodzie, a przy rozcieńczaniu prawie nie tworzą osadów.

Ekstrakty z kory mimozy odznaczają się bardzo wysokim stopniem czystości, garbują szybko i dają brązowoczerwona, ściśłą, pełną, dobrej jakości skórę, pH roztworu garbnika mimozy wynosi 4–5.

Garbnik ten w handlu dostępny jest w postaci bloków, proszku oraz w płynie. Spośród wszystkich garbników roślinnych mimoza odznacza się najlepszym powinowactwem do skór garbowanych chromowo.

**Ekstrakt z kory wierzbowej.** Otrzymywany z kory różnych gatunków wierzby, między innymi z wikliny. Średnia zawartość garbników wynosi około 10%. Daje skórę bardzo jasnej barwy, miękką i elastyczną o dobrym i pełnym chwycie.

**Ekstrakt z kory świerkowej.** Kora świerkowa jest surowcem wykorzystywanym w całej środkowej Europie. Średnio zawiera około 9–11% garbników.

Wyciągi z kory świerkowej odznaczają się stosunkowo niskim stopniem czystości, 50–65%, i znaczną zawartością cukrów — najwyższą spotykaną wśród środków garbujących, bo około 4%. Skóry garbowane czystą korą świerkową są dość pełne i sztywne; odznaczają się niską odpornością na działanie światła, łatwo

ciemnieją. Ekstrakty świerkowe garbują wolno. Stosuje się je wyłącznie w mieszaninie z innymi garbnikami.

**Ekstrakt z liści sumaku.** Krzewy sumaku rosną w krajach śródziemnomorskich oraz w południowo-wschodniej Europie. Liście sumaku zawierają 20–27% garbników.

Ekstrakty sumakowe występują w handlu w postaci sproszkowanej i płynnej. Garbniki sumaku należą do grupy garbników pirogalolowych. Łatwo przenikają tkankę skórną. Są najstarszym i jednocześnie najszlachetniejszym garbnikiem roślinnym. Garbują średnio szybko, dają jasną skórę żółtozielonkawej barwy, pełną i o dobrym chwycie. Podstawową zaletą garbowania sumakiem jest jasna barwa skór i odporność na działanie światła. Stosowany jest do uszlachetniania skór garbowanych roślinnie i chromowo, do ich dogarbowywania i rozjaśniania.

### Stopień degradacji garbników w skórkach zabytkowych

Oceny stopnia degradacji garbników można dokonać poprzez pomiar temperatury skurczu skóry. Wartość ta jest ściśle związana z rodzajem skóry oraz ze sposobem garbowania, jakiemu została ona pierwotnie poddana. Temperatura skurczu powinna wynosić:

- skór garbowanych roślinnie 70–87°C,
- skór garbowanych glinowo 53–63°C,
- skór garbowanych chromowo 77–100°C,
- skór garbowanych tłuszczami 50–65°C.

Badanie temperatury skurczu skóry można wykonać w następujący sposób<sup>13</sup>:

Kilka włókien umieszcza się na szkiełku nakrywkowym i zadaje kroplę wody destylowanej. Całość umieszcza się w aparacie Boëtiusa i ogrzewa kontrolując temperaturę. Równocześnie włókna obserwuje się w okularze mikroskopu i określa się moment ich skurczu.

Dla przygotowanej próbki ustala się temperaturę wyjściową, to znaczy temperaturę, w której rozpoczynają się przemiany włókna kolagenowego, polegające na powstawaniu zgrubień na ich powierzchni. Ze wzrostem temperatury zgrubienia te rosną, po czym następuje skurcz.

Pomiar temperatury skurczu powtarza się na kilku następnych próbkach, rozpoczynając od temperatury o 5–10°C niższej od temperatury wyjściowej. Pozwala to na ustalenie właściwej temperatury, w której włókno się kurczy. Należy ją odczytać przed całkowitym odparowaniem kropli wody<sup>14</sup>.

Aparat Boëtiusa, służący przede wszystkim do pomiaru temperatury topnienia wosków i żywic, można zastąpić innym urządzeniem, sprzężonym z mikroskopem, zaopatrzonym w podgrzewany blat i termometr.

13. T. Persz, *Materialoznawstwo dla techników przemysłu skórzanego*, Warszawa 1992, s. 91.

14. A. Behal, *Zniszczenia 20 zabytkowych krzesel tapicerowanych tłoczoną skórą wytypowanych z zespołu krzesel z kościoła Pokoju*

Spadek temperatury skurczu, świadczący o stopniu zdegradowania skóry, jest zwykle wprost proporcjonalny do spadku jej wartości pH.

W celu dokonania pomiaru pH przygotowuje się wyciąg wodny z próbki o masie 1 g (ta sama próbka może być wcześniej wykorzystana do ozaczenia zawartości tłuszczu). Próbkę zalewa się 20 ml odjonizowanej wody, o przewodności właściwej poniżej 1  $\mu\text{S}/\text{m}$ . Pomiar pH wyciągu dokonuje się po 24 godzinach ekstrakcji. Optymalna wartość pH skóry za wiera się w przedziale 3–6. Jeśli wynosi ono poniżej 3, skórę należałoby odkwasić, np. roztworem mleczanu potasu<sup>15</sup>.

### Cel dogarbowywania skór zabytkowych

Wprowadzenie do zniszczonej skóry zabytkowej nowej porcji garbników w roztworze wodnym ma na celu nie tylko wymianę starych lub zdegradowanych cząstek garbnika, ale również przywraca im równomierne rozmieszczenie w skórze. Wynika to z właściwości przemieszczania się cząsteczek garbnika w skórze pod wpływem wody.

Dogarbowywanie powinno się wykonywać przed barwieniem i natłuszczaniem skóry. Taka kolejność postępowania umożliwi właściwe dobranie barwników i środków natłuszczających wykazujących określone powinowactwo do różnego rodzaju garbowanych skór<sup>16</sup>. Poza tym zabieg natłuszczania poprzedzający dogarbowywanie mógłby doprowadzić do hydrofobizacji skóry, co utrudniłoby dotarcie garbników do jej wnętrza.

Najwłaściwszym posunięciem w przypadku zabytkowych skór garbowanych roślinnie byłoby dogarbowywanie ich z wykorzystaniem dobrej jakości garbników także roślinnych. W Zakładzie Konserwacji Papieru i Skóry Uniwersytetu Toruńskiego, obok dogarbowywania roślinnego, przeprowadza się dogarbowywanie roślinno-glinowe VAL. Stosowane jest ono w stosunku do skór archeologicznych i daje bardzo dobre rezultaty<sup>17</sup>. Jednak skóry zabytkowe garbowane roślinnie, nie pochodzące z wykopalisk, nie wymagają podobnego traktowania. W ich przypadku wydaje się wystarczającym ograniczenie się do zabiegu dogarbowywania wyłącznie roślinnego.

### Dogarbowywanie skór zabytkowych

Przed przystąpieniem do zabiegów wykonywanych z udziałem wody — w tym dogarbowywania — należy

sobie zdawać sprawę z zagrożenia dla starej skóry płynącego z kontaktu z dużą porcją wilgoci. Z nawilżaniem wiąże się pęcznienie i rozkurczanie tkanki skórnej, a podczas wysychania dochodzi do silnego jej skurczu. Nie każda więc z konserwowanych zabytkowych skór może uczestniczyć w tak intensywnym procesie. Dotyczy to w szczególności materiałów tłoczonych za pomocą „zbyt gorącego” narzędzia, które pozostawiło bardzo ciemne, głębokie, przepalone ślady. Warstwa licowa skóry w miejscach objętych takim tłoczeniem jest w wysokim stopniu zdegradowana, niemal wytopiona. Podczas jej nawilżania nie poddaje się ona pracy, jaką wykonuje pozostała część skóry. Nie rozciąga się i nie kurczy wraz z nimi. Grozi to powstaniem spękań lica w tych miejscach<sup>18</sup>.

Inne niebezpieczeństwo wiąże się z nawilżaniem grubych skór, w których najbardziej zniszczona partia — na przykład skóra na grzbiecie książki — jest głęboko popękana lub przedarta. Skóry tego rodzaju nawet podczas kontrolowanego wysychania będą „wykorzystywać” swoje słabe miejsca i w nich kurczyć się najsilniej. Może to doprowadzić do pogłębienia zniszczeń.

Decydując się więc na proces dogarbowywania, należy zadbać o to, aby wszystkie poprzedzające go oraz następujące po nim zabiegi wykonywane na mokro, następowały kolejno po sobie. Pozwoli to uniknąć niepotrzebnego narażania skóry na wielokrotne rozciąganie się i kurczenie.

Przed przystąpieniem do dogarbowywania zwartą tkankę skóry należy lekko rozluźnić. Można to osiągnąć poprzez wprowadzenie do niej wilgoci. Zadanie to znacznie ułatwia np. wcześniejsze jej zbuforowanie wodnym roztworem mleczanu potasu, bądź wykonanie innego zabiegu z udziałem wody. Nawilżenie skóry można przeprowadzić także poprzez zabieg „nawilżania oddalonego”, polegającego na czasowym umieszczeniu jej w pomieszczeniu o znacznie podwyższonej wilgotności. Tak przygotowana skóra lepiej znieśnie przyjęcie zwiększonej porcji wody wprowadzanej wraz z garbnikiem. Ilość tę można ograniczyć, łącząc wodę z innym rozpuszczalnikiem organicznym, w którym garbniki się rozpuszczają. Trzeba jednak pamiętać, że garbniki roślinne rozpuszczone tylko w rozpuszczalnikach organicznych, nie wykazują działania garbującego. Należy stosować roztwór z udziałem wody, jednak trzeba pamiętać, że wiązanie garbników przez kolagen następuje w ilościach proporcjonalnych do zawartości w nich wo-

w Świdnicy, praca magisterska napisana pod kierunkiem dr H. Rosy, Instytut Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa UMK, Toruń 1996.  
15. W Zakładzie Konserwacji Papieru i Skóry UMK w Toruniu, mleczan potasu przygotowuje się w następujący sposób: 14,25 g KOH rozpuszcza się w 51,2 mln wody. Po ostudzeniu dodaje się 28 mln kwasu mlekowego. Otrzymaną mieszaninę rozcieńcza się wodą destylowaną w stosunku 1:9.

16. Garbowanie roślinne nadaje włóknom skóry charakter anionowy. Skóra garbowana chromowo wykazuje potencjał dodatni,

por.: K. Bieńkiewicz, *Fizykochemia wyprawy skór*, Warszawa 1986, s. 427.

17. H. Rosa, L. Gussmann-Bannach, A. Michaś, *Konserwacja zabytkowych skór archeologicznych*, „Ochrona Zabytków” 1995, nr 2, s. 206–211.

18. H. Straus, *Dokumentacja konserwatorska inkunabulu „Aristoteles opera cum comment[ari]o Averrois”*, praca dyplomowa wykonana pod kierunkiem mgr. J. Charytoniuka, Wydział Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki ASP, Warszawa 1997.

dy<sup>19</sup>. Wygodnym i godnym polecenia wydają się roztwory acetonowo-wodne (1:1). Można je modyfikować dodatkiem alkoholu etylowego, który w przypadku bardziej chłonnych i zawierających mniej tłuszczu skór, może nawet całkowicie zastąpić aceton. Obydwa te rozpuszczalniki dobrze migrują do skóry, „przeprowadzając” garbnik głębiej niż pozwala na to sama woda. Ich użycie jest wygodne również z innego, nieco bardziej praktycznego powodu. Podczas gdy wodne roztwory garbników dość szybko się psują, roztwory sporządzone z udziałem rozpuszczalników można przechowywać przez dłuższy czas.

Wybierając pewien gatunek garbników należy wiedzieć, jakie z punktu widzenia konserwatora posiada on zalety i wady. Najlepszym wydaje się sumak, będący reprezentantem garbników hydrolitycznych. Garbniki hydrolityczne — w przeciwieństwie do skondensowanych — lepiej rozpuszczają się w wodzie, gdy są bardziej stężone. Przy małych stężeniach wytrącają się zaś w postaci grudek. Można tego uniknąć podczas garbowania częściowo wodnego, rozcieńczając roztwór w pierwszej kolejności rozpuszczalnikiem, potem dodając do niego wodę.

Sam zabieg dogarbowywania skóry można przeprowadzić na dwa sposoby. Pierwszy z nich opiera się na analogii do przemysłowego garbowania skór. Wykorzystano go po raz pierwszy w Polsce w stosunku do skór archeologicznych<sup>20</sup>. Sposób ten polega na trójstopniowym dogarbowaniu skóry. Stosowane w kolejnych jego etapach ekstrakty muszą zawierać więcej garbnika, niż poprzednio użyte. Ma to zapobiec wymywaniu garbnika już obecnego w skórze. Poza tym stopniowanie stężeń kąpieli garbujących ma ułatwić wniknięcie garbnika do wnętrza zdegradowanej skóry. Użycie w pierwszym etapie ekstraktu o najwyższym stężeniu mogłoby powodować tylko powierzchniowe zagarbowanie jej tkanki. Cały zabieg jest procesem dość długotrwałym, trwającym kilka dni. Przez pierwsze 3 dni skóry przetrzymuje się w 1% wodno-acetonowym roztworze garbnika. Na dalsze 3 dni stężenie roztworu zostaje podwyższone do 5%, a na kolejne 3 dni do 10%. Po upływie tego okresu podeschnięte skóry natłuszcza się i pozostawia do powolnego wyschnięcia.

Wyżej przedstawiona metoda wydaje się godna polecenia w przypadku skór bardzo kruchych i w wysokim stopniu odgarbowanych poprzez wymycie lub zaawansowaną degradację garbników. W przypadku zażytkowanych materiałów znajdujących się w lepszym stanie, można zastosować mniej pracochłonną i równie skuteczną metodę. Polega ona na stopniowym wprowadzaniu do tkanki skórnej roztworu garbnika nanoszonego pędzlem, bądź przez tamponowanie. W tym

przypadku tak staranne stopniowanie stężeń ekstraktów nie jest konieczne. Można się ograniczyć do nakładania 5% acetonowo-wodnego roztworu garbnika. Takie postępowanie dyktuje stan samej skóry, w której głęboko migrujący aceton „przeprowadzi” garbnik do jej wnętrza. Wprowadzając pierwszą porcję garbnika do skóry należy zadbać o to, aby była ona wcześniej dobrze nawilżona. Pozwoli to uniknąć powstania zaplamień. W przypadku nakładania ekstraktu na niemal suchą skórę można w pierwszej kolejności użyć roztworu o niższym stężeniu.

Pomimo tego, że skóra wykazuje generalnie większą chłonność od strony licowej, roztwór garbnika nakłada się zwykle od mizdzy. Ma to zapobiec ewentualnemu wytrącaniu się garbnika na liczku. Ekstrakt można nakładać wielokrotnie aż do momentu, gdy skóra przestanie go wchłaniać. Nadmiar garbnika można zdjąć za pomocą wody, bądź innego rozpuszczalnika organicznego, posiadającego właściwość rozpuszczania garbników.

### Rola natłuszczenia w procesie wyprawy skóry

Natłuszczenie jest równie ważnym jak garbowanie zabiegiem, wykonywanym pod koniec procesu wyprawy skóry. Polega ono na wprowadzeniu do jeszcze wilgotnej, wygarbowanej skóry, określonej ilości środków smarnych, zmiękczających i uplastyczniających jej tkankę włóknistą<sup>21</sup>. Natłuszczenie nadaje skórze szereg nowych właściwości, które w wysokiej mierze decydują o jej walorach i o jej wielostronnym zastosowaniu. Należą do nich:

- Elastyczność, która zależy przede wszystkim od głębokości wnikania tłuszczu w skórę. Tłuszcz, który wniknął głęboko, ogranicza możliwość wzajemnego kontaktu aktywnych grup funkcyjnych poszczególnych włókien kolagenu, utrudniając powstawanie poprzecznych wiązań fizykochemicznych i wywołując w ten sposób rozluźnienie skóry<sup>22</sup>.
- Miękkosć skóry będąca wynikiem równomiernie rozmieszczonego w niej tłuszczu. Wprowadzenie tłuszczu w zbyt dużej ilości powoduje sklejanie się włókien poszczególnych warstw materiału, w wyniku czego skóra staje się sztywna.
- Przepuszczalność powietrza i pary wodnej. Wprowadzony do skóry tłuszcz pełni w pewnym stopniu rolę środka impregnującego i ogranicza możliwość wnikania do niej tlenu i innych zawartych w powietrzu związków oraz pary wodnej. Jednocześnie zabezpiecza skórę przed stratą wilgoci, stabilizując w ten sposób jej poziom, co pośrednio wpływa na elastyczność materiału.

19. E. Chyżewski, *Chemia fizyczna procesów garbarskich*, t. II, Warszawa 1952, s. 325–326.

20. H. Rosa, L. Gussmann-Bannach, A. Michaś, op. cit.

21. W. Lasek, *Wykańczalnictwo...*, s. 359.

22. Głębokość wnikania tłuszczu do skóry zależy od powinowactwa środka natłuszczonego i skóry. Jeżeli wiązanie tłuszczu przez tkankę skórną jest słabe, natłuszczenie skóry wywołuje duży efekt smarny, powodując znaczne jej zmiękczenie i zwiótczenie. E. Chyżewski, op. cit., s. 157; W. Lasek, *Kolagen...*, s. 363

## Ogólna charakterystyka olejów i tłuszczów

Stosowane w garbarstwie tłuszcze są wyłącznie tłuszczowcami — lipidami — wytwarzanymi przez zwierzęta i rośliny. Pozostałe środki stosowane do natłuszczenia, takie jak oleje mineralne, lub syntetyczne namiastki tłuszczów oraz emulgatory, określa się mianem środków natłuszczających.

Konsystencja tłuszczu zależy od ich budowy chemicznej<sup>23</sup>. Tłuszcze stałe są bardziej odporne na starzenie, są mniej reaktywne i nie ulegają łatwo utlenieniu. Tłuszcze płynne ulegają zmianom chemicznym łatwiej, ciemniejąc przy tym, przybierają barwę żółto-brązową.

Do „tłuszczów garbarskich” zalicza się także woski. Pełnią one w przyrodzie funkcje ochronne. Występują powszechnie na liściach i owocach roślin. Wytwarzają je również zwierzęta w gruczołach łojowych skóry.

Woski są przeważnie ciałami stałymi, nierozpuszczalnymi w wodzie, w przeciwieństwie do tłuszczów, i wykazującymi bardzo wysoką odporność na działanie wody, czynników chemicznych i drobnoustrojów<sup>24</sup>.

### Tłuszcze stosowane do natłuszczenia skór

W składzie środków natłuszczających spotyka się najczęściej tłuszcze pochodzenia zwierzęcego: lanolinę, olej kopytkowy, воск pszczeli i żółtko jaja oraz oleje roślinne: olej z oliwek i olej cedrowy<sup>25</sup>:

**Lanolina** nazywa się rafinowany tłuszczopot powstający przy odtłuszczeniu wełny owczej. Stanowi on złożoną mieszaninę, której głównymi składnikami są woski. W jej składzie duży udział mają także związki należące do grupy nieglicerydów, oparte na cholesterolu.

Lanolina bezwodna jest jasnożółtą lub jasnobrązową, tłustą w dotyku masą o konsystencji mazistej i charakterystycznym zapachu. Posiada zdolności wiązania dużych ilości wody (do 300%) i wytwarzania z nią trwałych emulsji. Lanolina bardzo trudno ulega jęlczeniu. Charakteryzuje się doskonałymi właściwościami wypełniającymi oraz wysokim powinowactwem do tkanki skórnej (zwłaszcza skór garbowanych roślinnie). Często jest jednym z podstawowych składników emulsji stosowanych w konserwacji skóry. Zastosowana do natłuszczenia osadza się w warstwach zewnętrznych skóry i wpływa w znacznym stopniu na zmniejszenie jej nasiąkliwości wodą.

**Olejem kopytkowym** określa się specjalną odmianę oleju kostnego, otrzymywanego przez gotowanie w wodzie kopyt bydlęcych, a także kopyt owiec i koni.

W celu usunięcia stałych składników, poddaje się go filtrowaniu w temperaturze 0 do  $-4^{\circ}\text{C}$ . Znany jest wówczas pod nazwą „zimnotestowanego oleju kopytkowego”. Filtrowany olej kopytkowy jest trwałym pod względem chemicznym, bezbarwnym lub jasno-żółtym płynem, bez specjalnego zapachu. Charakteryzuje się przy tym wysokim powinowactwem do skóry. Bardzo trudno jęlczeje i jest odporny na niskie temperatury. Nie pogarsza odporności skór na światło. Dobrze wypełnia i natłuszcza skórę, przez co jest doskonałym, godnym polecenia środkiem.

**Żółtka jaj** należą do najcenniejszych i najszlachetniejszych środków stosowanych do natłuszczenia skór. Są doskonałym emulgatorem, mają zdolność intensywnego zmiękczenia i napełniania tkanki skórnej. Aktywnym składnikiem natłuszczającym żółtek jest olej żółtkowy o jasnożółtym zabarwieniu i przyjemnym łagodnym zapachu. Oprócz oleju żółtkowego w skład żółtek wchodzi lecytyna, która wraz ze związkami białkowymi emulguje olej żółtkowy. Ze względu na wysoką cenę, żółtka wykorzystuje się tylko do pozyskiwania produktów o wyjątkowo szlachetnym charakterze<sup>26</sup>.

**Wosk pszczeli.** Surowy, ma zabarwienie od jasnożółtego do ciemnobrązowego, co związane jest ściśle z gatunkiem pszczoł, klimatem i środowiskiem owadów. Wosk pszczeli, podobnie jak inne woski naturalne, nie rozpuszcza się w wodzie. Całkowicie można go rozpuścić w terpentynie, benzynie, benzenie, czterochlorku węgla i chloroformie<sup>27</sup>. Surowy wosk pszczeli poddaje się procesom rafinacji i bielenia.

Wosk pszczeli ulega łatwo zmydleniu, a jego mydła są dobrymi emulgatorami. Jest doskonałym plastyfikatorem, daje silny połysk oraz praktycznie nie ulega starzeniu.

**Olej z oliwek** pozyskiwany jest z nasion drzewa oliwkowego. Charakteryzuje się wysoką odpornością na utlenianie i światło. Jest stabilnym olejem cechującym się dobrymi właściwościami natłuszczającymi i wypełniającymi, porównywalnymi z właściwościami oleju kopytkowego. Szeroko stosuje się go w produkcji mydeł, które są z kolei wykorzystywane do preparowania emulsji olejnych, stosowanych do natłuszczenia skór.

**Olejek cedrowy** posiada silne właściwości dezynfekujące i w tym celu dodawany jest w niewielkich ilościach do sporządzanych natłustek.

Większość środków natłuszczających o charakterze emulsji, obok tłuszczu zawiera także **mydła**. Pełnią one rolę emulgatorów, a ich obecność zwiększa stabilność emulsji. Dodatkowo posiadają właściwości wypełniania struktury skóry. Typowym mydłem stosowanym dla

23. W tłuszczach występujących zwykle w postaci stałej, estry z gliceryną tworzą kwasy nasycone (np. stearynowy, palmitynowy), zaś w tłuszczach płynnych (olejach) kwasy nienasycone (np. oleinowy, linolenowy).

24. W. Lasek, *Wykańczalnictwo...*, s. 256–258.

25. D. H. Tuck, *Oils and Lubricants used on Leather*, Northampton 1992.

26. W. Lasek, *Wykańczalnictwo...*, s. 261–262.

27. E. Holanowska, *Materialoznawstwo*, skrypt dydaktyczny ASP, Warszawa 1992, s. 91.



osiągnięcia tego celu jest mydło marsylskie oparte na oleju oliwkowym<sup>28</sup>.

Odporność skóry na działanie substancji kwaśnych można podnieść przez dodatek do środków natłuszczających substancji chemicznych o charakterze **słabych zasad**. Należą do nich boraks, amoniak, wodorowęglan sodu. Innym związkiem chemicznym charakteryzującym się właściwościami buforującymi jest imidazol, często spotykany w emulsjach. Jest to bufor organiczny, utrzymujący pH pomiędzy 6,9 a 7,8. Rozpuszcza się zarówno w wodzie jak i w rozpuszczalnikach organicznych.

W składzie środków natłuszczających występują także często **emulgatory** — substancje powierzchniowo czynne, umożliwiające emulgowanie olejów w wodnych emulsjach. Podnoszą one także trwałość emulsji i ich odporność na działanie elektrolitów. Emulgatory mogą być anionowe, kationowe, amfoteryczne albo niejonowe<sup>29</sup>.

**Rozpuszczalnikami** najczęściej dodawanymi do środków natłuszczających są: alkohol izopropylowy, benzyna lakowa i heksan.

W składzie mieszanek natłuszczających spotyka się niekiedy substancje o charakterze **zmiękczaczy**, czyli związków powiększających w sposób trwały wilgotność skóry. Należą do nich środki o właściwościach higroskopijnych, czyli: glukoza, gliceryna, sorbit i glikol propylenowy. Wprowadzenie ich do skóry — co wiąże się z wprowadzeniem dodatkowych ilości wody do jej tkanki — niesie jednak ze sobą pewne niebezpieczeństwo. Może powodować — pomimo równoczesnego stosowania środków antyseptycznych — wzrost podatności skóry na grzyby pleśniowe i bakterie.

### Cel natłuszczania skór zabytkowych

W miarę upływu czasu zawartość tłuszczu w skórze spada, gdyż podlega on szybkiemu procesowi starzenia. Bezpośrednim tego skutkiem jest pogorszenie smarowania wewnętrznego skóry, obniżenie wytrzymałości materiału oraz zachwianie jego stałego poziomu wilgotności. Skóra pozbawiona tłuszczu łatwo chłonie wilgoć i równie łatwo oddaje ją otoczeniu.

Zmiany wilgotności prowadzić mogą do powstawania w obrębie tkanki skórnej warstw o różnym stopniu nasiąkliwości<sup>30</sup>. Pozbawiony ochrony tłuszczowej materiał pochłania w warunkach podwyższonej wilgotności znaczne porcje wody. Rozpuszczają się w niej wypełniające skórę, a nie związane już chemicznie z kolagenem garbniki roślinne oraz inne substancje.

W trakcie odparowywania wody dyfundują one z głębi skóry do warstw powierzchniowych. Utrwalenie ich nierównomiernego rozłożenia w tkance skórnej przyczynia się do obniżenia skłonności tak zmienionego materiału do pochłaniania wilgoci z otoczenia. Lico, zawierające w stosunku do pozostałych warstw skóry największe ilości przemieszczonych substancji, staje się kruche, zaczyna pękać i odpaja się od mizdry. Pozostałe, pozbawione zarówno substancji wypełniających jak i przesuszone warstwy, sklejają się ze sobą i usztywniają. Zginanie skóry jest wówczas przyczyną nieodwracalnych zniszczeń mechanicznych, powodujących pęknięcie i rozrywanie włókien.

Pozbawiona ochrony tłuszczowej skóra w większym stopniu pochłania także zanieczyszczenia atmosferyczne. Wnikające do jej wnętrza: dwutlenek siarki, związki azotu i chloru oraz tlenki węgla degradują garbniki, odsłaniając w ten sposób bezpośredni dostęp do włókien kolagenu, co w dalszej kolejności prowadzi do ich rozkładu i zaniku mechanicznych właściwości skóry. Szybkość tego procesu jest ściśle związana z gatunkiem samej skóry i pochodzeniem zastosowanych podczas jej garbowania garbników. Do najmniej trwałych i najszybciej się starzejących należą niestety garbniki roślinne, zwłaszcza skondensowane.

Wprowadzenie do zniszczonej skóry nowej porcji środka natłuszczającego w pewnej mierze przywraca jej pierwotne właściwości. Ponowne natłuszczenie skóry powinno być jednak przeprowadzone z równoczesnym jej nawilżeniem. Prawidłowo przeprowadzony zabieg polega na wprowadzeniu tłuszczu do wcześniej zwilżonej skóry lub naniesieniu na nią tłuszczu w postaci wodnej emulsji. Stosowanie emulsji wymaga jednak znajomości jej stopnia powinowactwa do skóry. Jeśli użyty zostanie środek o tym samym potencjale co skóra, to nie będzie się on trwale wiązał ze skórą, lecz przeniknie ją „na wskroś”. Pomiędzy materiałami o potencjalach przeciwnych będą występować zaś silne oddziaływania zatrzymujące tłuszcz na powierzchni.

Natłuszczenie skóry, prowadząc do hydrofobizacji jej tkanki, chroni ją równocześnie przed nadmierną utratą wody. Ustalenie w miarę stałego nawilżenia skóry oraz zapewnienie jej włóknom możliwości swobodnego przemieszczenia się względem siebie, znacznie poprawia jej elastyczność.

Podczas przeprowadzania zabiegu natłuszczania należy zwrócić uwagę na ilość tłuszczu, jaka powinna zostać wprowadzona do skóry. Przetłuszczenie jej powoduje bowiem nadmierne sklejanie się włókien kolagenowych, co prowadzi do usztywnienia tkanki skórnej.

28. Mydło marsylskie — mocne, skład: 25 g oliwy z oliwek, 4,7 g wodorotlenku potasu (KOH), 17,7 g wody destylowanej. Sposób przygotowania: zagotować oliwę w naczyniu emaliowanym, wlewać porcjami, stale mieszając wodny roztwór KOH. Gotować 2 godziny. Mydło marsylskie — słabe, skład: 25 g oliwy z oliwek, 11,4 g węglanu potasu ( $K_2CO_3$ ), 11,1 g wody destylowanej. Postępować

jak w przypadku mocnego mydła marsylskiego. Gotować do zgęstnienia. Rozcieńczyć wodą w stosunku 1:1.

29. K. Bieńkiewicz, op. cit., s. 475–482.

30. H. Rosa, *Przyczyny zniszczeń skór kurdybanowych*, cz. 2, (w:) *Naukowe podstawy ochrony i konserwacji dzieł sztuki oraz zabytków kultury materialnej*, Toruń 1993, s. 400.

## Natluszczanie skór zabytkowych

Zwartość tłuszczu w skórze optymalnie powinna wynosić około 5%. W skórkach obiektów zabytkowych, nie poddawanych wcześniejszemu natłuszczeniu, wartość ta waha się jednak najczęściej w granicach 1,5–2%<sup>31</sup>. W celu dokładnego określenia realnej ilości tłuszczu znajdującego się w skórze, należy wykonać następujące oznaczenie:

Do badania wykorzystuje się próbki skóry o masie 1 g pozyskane z obiektu podczas zabiegów konserwatorskich (np. podcinanie skóry). Odważoną na wadze analitycznej próbkę umieszcza się w tulejce wykonanej z bibuły i wraz z nią w aparacie Soxhleta. Kolbę aparatu Soxhleta, uprzednio wysuszoną w temp. 105°C do stałej masy, napełnia się 25–50 ml rozpuszczalnika (aceton, eter naftowy). Przeprowadza się ekstrakcję w czasie 5 godz. Zawartość kolby ekstrakcyjnej odparowuje się do sucha i suszy do stałej masy w temp. 105°C. Zawartość wyekstrahowanych tłuszczów oblicza się po ustaleniu masy pozostałości i porównanie jej z masą próbki skóry pobranej do ekstrakcji.

Jeśli poddawana zabiegom konserwatorskim skóra nie zawiera dostatecznej ilości tłuszczu, należy go uzupełnić przez natłuszczenie skóry. Podczas przygotowywania środków natłuszczających, ilość tłuszczu jaką należy w nich uwzględnić, można obliczyć wg wzoru<sup>32</sup>:

$$T = \frac{m(5 - y)}{100}$$

w którym:

T — ilość tłuszczu jaką należy wprowadzić do skóry w gramach,

m — masa skóry w gramach,

y — aktualna zawartość tłuszczu w skórze (%).

Dysponując już gotowym preparatem natłuszczającym, trzeba obliczyć ile preparatu należy wprowadzić do skóry, aby uzyskać w niej pożądany poziom tłuszczu (5%). Można posłużyć się następującą zależnością<sup>33</sup>:

$$M = \frac{m(5 - y)}{z}$$

w którym:

M — ilość środka natłuszczającego jaką należy wprowadzić do skóry w gramach,

m — masa skóry w gramach,

y — aktualna zawartość tłuszczu w skórze (%),

z — zawartość tłuszczu w środku natłuszczającym (%).

Środek stosowany do natłuszczenia może mieć postać emulsji lub postać roztworu w rozpuszczalniku organicznym. W szczególnych przypadkach może być stosowana mieszanina obydwu rodzajów środków.

**Emulsje** można stosować do natłuszczenia skór, które nie są nadmiernie zakwaszone (pH powyżej 3), łatwo przepuszczają wodę i nie zmieniają na stałe koloru pod jej wpływem. Jeśli skóra dostępna jest tylko od lica, emulsja powinna zawierać około 18% tłuszczu lub oleju. W przypadku skór dostępnych także od strony mizdry, zawartość tłuszczów i olejów w emulsji może być niższa. Wiąże się to z koniecznością wielokrotnego jej nakładania, przez co do skóry wprowadza się także większe ilości wody. Nawilżanie skóry może być jednak efektem pożądanym, wykorzystanym do jej zaprasowania.

Przystępując do natłuszczenia skóry można posłużyć emulsją sporządzoną przez siebie. Przygotować należy ją tuż przed użyciem i zużyć w całości<sup>34</sup>.

Jeśli zastosowanie środków natłuszczających zawierających w swym składzie wodę, z jakiś powodów okazuje się niemożliwe (skóra ciemnieje, nie chłonie natłustki lub trwale się odkształca), natłuszczenie można wykonać poprzez zastosowanie roztworu tłuszczu lub oleju w **rozpuszczalniku organicznym**. Zaletą zastosowania rozpuszczalników organicznych jest ich głęboka penetracja w głąb tkanki skórnej, co umożliwi jej właściwe natłuszczenie. Ustalenie procentowej zawartości tłuszczu w tego rodzaju środku natłuszczającym uzależnione jest od właściwości samej skóry. Do skór bardzo cienkich i chłonnych można stosować natłustki o wyższej zawartości tłuszczu (np. 18%). Zwiększenie ilości rozpuszczalnika umożliwi zaś lepszą penetrację i rozprowadzenie tłuszczu w skórkach grubych, posiadających tłuste i pokryte woskiem powierzchnie. W pozostałych przypadkach godnym polecenia wydają się roztwory tłuszczu lub oleju w rozpuszczalniku organicznym o zawartości tłuszczu ok. 6%<sup>35</sup>.

Stosowanie natłustek opartych na rozpuszczalnikach w stosunku do suchych skór, posiada niestety pewne wady. Ze względu na szybkie odparowywanie rozpuszczalników, tłuszcz w nich rozpuszczony nie wnika w głąb skóry, lecz pozostaje w jej warstwach powierzchniowych. Dlatego też lepiej sprawdzają się one podczas natłuszczenia skór wilgotnych. Nakłada się je wówczas po wykonaniu wszystkich zabiegów na mokro, na wilgotną jeszcze skórę. Wysycha ona wtedy wolniej, zaś wprowadzony do niej tłuszcz ma szansę zostać przez skórę głębiej wchłonięty. Poza tym wraz z wiązaniem tłuszczu zatrzymana zostaje wtedy nie-

31. H. A. B. van Soest, T. Stambolov, P. B. Hallebeek, *Conservation of Leather*, „Studies in Conservation”, t. 29, 1984, s. 21–31.

32. Tamże.

33. Tamże.

34. Skład emulsji: 10 g oleju kopytkowego, 2 g lanoliny, 6 g mydła szarego, 100 g wody destylowanej. Lanolinę należy podgrzać z olejem kopytkowym do temp. 60°C, aż do upłynnienia. Potem dodaje się małymi porcjami, ciągle mieszając, przegotowaną gorącą wodę

destylowaną z dodatkiem szarego mydła. Emulsja nie nadaje się do długotrwałego przechowywania, gdyż nie zawiera środków konserwujących. Por.: H. A. B. van Soest, T. Stambolov, P. B. Hallebeek, op. cit., gdzie zamiast szarego mydła proponuje się dodatek środka powierzchniowo czynnego — Arkopalu N 100, pełniącego prawdopodobnie również rolę emulgatora.

35. Roztwór tłuszczu można przygotować np. według poniższego przepisu: 4 g oleju kopytkowego, 2 g lanoliny, 2 g imidazolu, 6 g

wielka część znajdującej się w skórze wilgoci i efekt poprawienia jej elastyczności jest większy (tak jak w przypadku natłuszczenia z udziałem emulsji).

W przypadku, gdy poddawana natłuszczeniu skóra nie wchłania dobrze emulsji, można tę emulsję połączyć z roztworem tłuszczu w rozpuszczalniku organicznym. Jego dodatek będzie gwarantował lepszą migrację takiej mieszanki w głąb skóry. Procentowa zawartość w niej tłuszczu powinna wynosić około 18%.

alkoholu izopropylowego, 86 g benzyny lakowej. Olej kopytkowy i lanolinę rozpuszcza się w benzynie lakowej. Imidazol użyty jako bufor organiczny rozpuszcza się w alkoholu izopropylowym. Na koniec obydwie roztwory miesza się z sobą. Por. H. A. B. van Soest, T. Stambolov, P. B. Hallebeek, op. cit. Inna propozycja wykonania środka natłuszczonego, opartego na tłuszczu kostnym, lanolinie i wosku pszczelim, znajduje się w publikacji: R. Kozłowski, J. Rodakiewicz, A. Bogdanowicz, *Opracowanie środków do konserwacji zabytkowych opraw skórzanych*, „Biuletyn Biblioteki Jagiellońskiej”, t. 9, 1990, s. 203–209.

36. Dostępne aktualnie w handlu środki natłuszczone tego typu: Renoskór — emulsja do skóry, wykorzystywana także do czyszcze-

W handlu dostępne są różne preparaty tego rodzaju, znane pod nazwą emulsji natłuszczone<sup>36</sup>. Preparowane są one specjalnie do celów konserwatorskich. Zawierają tłuszcz zemulgowany w wodzie, środki konserwujące i buforujące oraz rozpuszczalnik organiczny, którym najczęściej jest alkohol izopropylowy.

Podobnie jak samą emulsję, można ten rodzaj środka natłuszczonego przygotować indywidualnie, dobierając w miarę potrzeby odpowiednie składniki<sup>37</sup>.

nia, firmy Katalizator oraz Axim—profesjonal, firmy Axim Sp. z o.o., obie z Krakowa, oraz MAROQUIN, produkowany we Frankfurcie n. Menem.

37. Przepis wykonania według K. Pewcy, *Dokumentacja konserwatorska rękopisu perskiego*, UMK, Toruń 1984. Odmierzoną ilość lanoliny podgrzewa się w zlewce dodając kilka kropli olejku cedrowego. Do tego dodaje się porcjami — ciągle mieszając — 96%-owy alkohol etylowy. Następnie dolewa się przegotowaną gorącą wodę destylowaną z dodatkiem szarego mydła będącego emulgatorem. Całość należy przelać do kolby stożkowej i wstrząsając co jakiś czas nadal ogrzewać do momentu ujednoczenia zawartości.

### Additional Tanning and Currying of Leather Book Binding

The article contains a survey of the state of knowledge about the additional tanning and currying of old leather, with particular attention paid to book bindings; both operations are regarded as the most important in the entire process of conservation.

The authors present a lucid classification of plant tanning agents and their role in leather dressing as well as a characteristic of tanning extracts.

Further topics include moellens used for dressing old leather and a number of recipes for the production of assorted mixtures.

Finally, the authors describe in detail the principles of the additional tanning of leather book bindings and dressing with emulsions and solvents.