



Aušra Čiuladienė

Lietuvos mokslų akademijos Vrublevskių bibliotekos Dokumentų konservavimo ir restauravimo skyrius

Document Conservation and Restoration Unit of the Wroblewski Library of the Lithuanian Academy of Sciences

ODOS CHEMINĖ ANALIZĖ

Muziejuose, bibliotekose, archyvuose ar kitose kultūros paveldo saugojimo vietose yra objektų, kurie pagaminti ar viena iš sudėtinių dalių yra oda. Ne išimtis ir Lietuvos mokslų akademijos Vrublevskių biblioteka, čia didžiąją fondo dalį sudaro knygos rištos oda. Nuo 2013 metų bibliotekoje buvo pradėti taikyti nauji odų cheminiai tyrimai, tačiau tik pavienėms knygoms. Todėl, 2015 metais Lietuvos mokslų akademijos Vrublevskių biblioteka vykdydama projektą „Lietuvos kultūros paveldo tapatumo paieškos XVII a. Vilniaus akademijos spaustuvės knygų įrišuose. Tyrimai ir prevencinis konservavimas“, turėjo galimybę šiuos tyrimus pritaikyti plačiau tiriant XVII a. Vilniaus akademijos spaustuvės (VAS) odinius knygų įrišus saugomus LMAVB Retų spaudinių skyriuje Lituanikos fonde.

Skirtingos odos išdirbimo technologijos žinomos jau nuo seniausių laikų, tačiau daugiausia odinių dirbinių yra augalinio išdirbimo. Odos rauginimo procese svarbiausią vaidmenį atlieka rauginės medžiagos – taninai, kurie nulemia įvairias odos organoleptines ir chemines savybes. Daug rauginės medžiagos turi augalų ekstraktai, jie buvo išgaunami iš įvairių jų dalių: žievės, lapų, gilių.

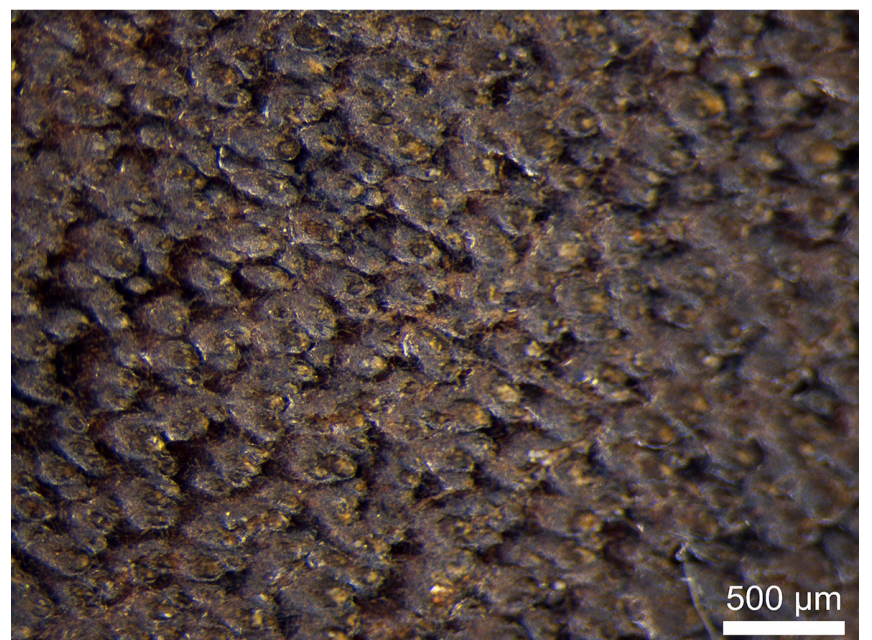
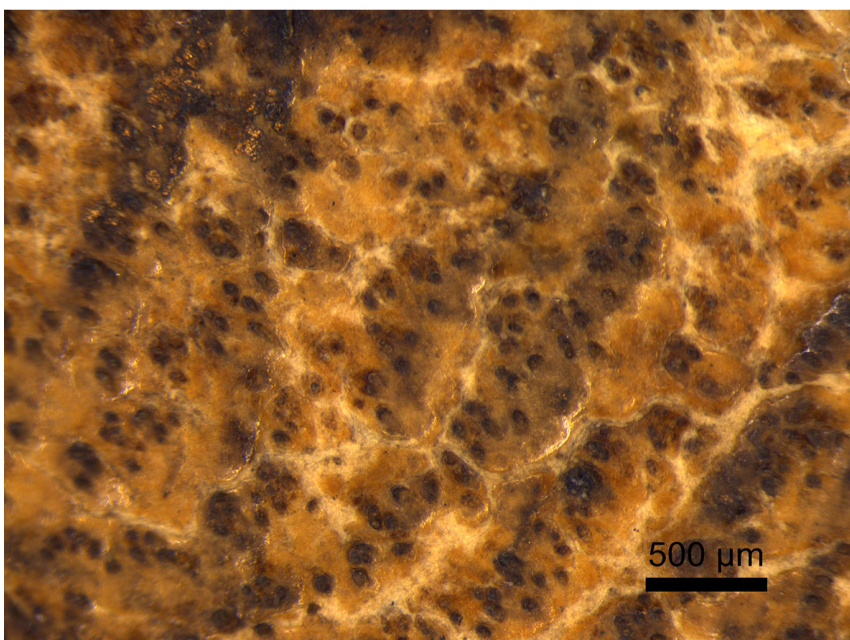
Šiuo metu pagal savo cheminę sudėtį taninai skirstomi į tris pagrindines klases: hidrolizuojami, kurie dar skirstomi į galotaninus ir elagotaninus, kondensuoti ir kompleksiniai. Odos išdirbimui naudojamos tik pirmos dvi grupės.

Skirtingos taninų klasės turi skirtingus odos senėjimo mechanizmus, yra žinoma, kad hidrolizuojamais taninais išdirbta oda yra ilgaamžiškesnė nei kondensuotais. Taip pat, tam tikroms augalų dalims būdingos skirtingos taninų junginių klasės, kurias nustčius ir susiejus su augalų augimviečių paplitimu, galima spręsti apie odos išdirbimo geografiją ir priskyrimą vienai ar kitai šaliai.

Projekto metu buvo ištirtos 159 XVII a. Vilniaus akademijos spaustuvės knygos odiniais viršeliais, atlikti cheminiai kompleksiniai tyrimai:

- 1) Knygų odinių viršelių pH-matavimai;
- 2) Odos mikrocheminiai kokybiniai tyrimai;
- 3) FTIR spektroskopijos metodu nustatytos istorinei odai išdirbti panaudotos taninų rūšys;
- 4) FTIR spektroskopijos metodu nustatytos šiuolaikinėms restauravimui skirtoms odoms išdirbti panaudotos taninų rūšys;
- 5) Odos morfologinė analizė optiniu mikroskopu.

Tyrimo metu nebuvo atsižvelgiama, ar knyga perrišta, ar restauruota, o knygoms su pergamentiniais įrišais atliktas tik optinės mikroskopijos tyrimas. Taip pat ištirtos 5 šiuolaikinės restauravimui skirtos augalinio išdirbimo odos.



pH matavimas

pH – tai tirpalo rūgštingumo ar šarminumo matas. Odos rūgštingumą lemia jos išdirbimui panaudotos medžiagos. Šiuolaikinių odų pH vertės svyruoja nuo 3 iki 5,5, o senųjų odų pH vertės gali būti panašios arba dar žemesnės dėl vykstančių senėjimo procesų ar netinkamo saugojimo.

Mikrocheminė kokybinė analizė

Geležies chlorido testas naudojamas bendram visų taninų identifikavimui. Vanilino testas naudojamas kondensuotų taninų identifikavimui. Nitritinės rūgšties testas naudojamas elago taninų identifikavimui. Rodanino testas naudojamas galo taninų identifikavimui.

Reikia pažymėti, kad kartais dėl odos sunykimo ar įvairių senėjimo procesų, mikrocheminės kokybinės analizės reakcijos gali būti neinformatyvios, todėl tikslesniam taninų klasių identifikavimui yra pasitelkiami instrumentiniai tyrimai, tokie kaip – spektroskopija.

ATR-FTIR spektroskopija

Spektroskopija – tai sąveikos tyrimas tarp medžiagos ir spinduliuojamos energijos, o kalbant populiariai – kaip kiekvienas žmogus turi savus pirštų antspaudus, taip kiekviena medžiaga turi savo individualų, tik jai būdingą spektrą.

FTIR spektruose yra stebimos visiems taninams bendros sugertiems juostos, tačiau kiekviena taninų klasė pasižymi tik jai būdingomis sugerties juostomis, kurių dėka galime atskirti skirtingas taninų klases.

Optinė mikroskopija

Tyrimo metu naudojamas optinis mikroskopas, ir odos paviršiaus piešinys (merėja) stebimas atspindėtoje šviesoje. Kiekvienas gyvūnas turi tik jam būdingą odos piešinį.

Ištyrus 159 vnt. XVII a. VAS knygų odiniais viršeliais, buvo nustatyta, kad 83 vnt. knygų įrišta į hidrolizuojamais taninais raugintą odą, ir vidutinė tokios odos pH vertė 5,1. Į kondensuotais taninais raugintą odą buvo įrištos 47 vnt. knygų, o jų vidutinė pH vertė buvo 4,2. Taip pat buvo ir 29 vnt. knygų, kurių odoje identifikuoti ir kondensuoti, ir hidrolizuojami taninai. Tokių knygų odos vidutinė pH vertė buvo 5,0. XVII a. VAS knygų įrišuose dominuoja hidrolizuojamais taninais rauginta oda. Taip pat, tokios odos pH vertės gerokai aukštesnės, nei kondensuotais taninais raugintos odos. Hidrolizuojamų ir kondensuotų taninų mišinys odoje pH vertei, lyginant su hidrolizuojamų taninų pH verte, didelės įtakos neturėjo.

Darbo metu taip pat užrašytas didelis kiekis tiriamų knygų odų ekstraktų FTIR spektrų, ir priskirta tam tikroms taninų klasėms lyginat juos su iš anksto paruoštais augalų ekstraktų spektrais, naudotais kaip taninų klasių standartais.

Optiniu mikroskopu buvo atlikti knygų viršelių odos morfologiniai tyrimai. 76 vnt. knygų viršeliai traukti jautena, 27 vnt. – avena, 27 vnt. – ožkena. Nemažos dalies knygų viršelių (29 vnt.) odos nebuvo galima identifikuoti dėl paviršinių pažeidimų.

Projekto metu išgytoms 5 skirtingoms šiuolaikinėms restauravimui skirtoms odoms iš *J Hewit & Sons Ltd* taip pat atlikti šie tyrimai. pH vertės svyravo nuo 4,0 iki 4,8; išdirbimui panaudoti hidrolizuojami galo taninai, trys odos buvo jautenos ir dvi ožkenos.

Tyrimų metu buvo sukauptas nemažas kiekis duomenų, kurie leidžia įvertinti odos pirminę būklę, kokios rūšies gyvūnų odos buvo naudojamos ir priskirti odas tam tikroms taninų klasėms.

Naudojantis šiuo sąvadu, galima toliau tyrinėti atskiras taninų klases, jų įtaką odos senėjimo procesuose, parinkti geresnes saugojimo sąlygas, ar papildyti kitų sričių tyrėjų darbus.

Eil. Nr.	Šifras	pH	Mikrocheminė kokybinė analizė				Taninų klasė	ATR-FTIR spektroskopija	Odos rūšis
			Geležies chlorido testas	Vanilino testas	Nitritinės rūgšties testas	Rodanino testas			
1.	L-17/4	5,3	+	-	-	+	Hidrolizuojami taninai	Galo taninai	Jautena
2.	1-L-17-5	5,0	+	-	+	+	Hidrolizuojami taninai	Galo ir elago taninai	Ožkena
3.	2-L-17/5	5,2	+	-	+	+	Hidrolizuojami taninai	Galo ir elago taninai	Jautena
3.	L-17/24	4,0	+	+	-	-	Kondensuoti taninai	Kondensuoti taninai	Avena
5.	L-17/53	3,9	+	+	-	-	Kondensuoti taninai	Kondensuoti taninai	Avena
6.	L-17/54	4,2	+	+	-	-	Kondensuoti taninai	Kondensuoti taninai	Ožkena
7.	L-17/75/1-3	4,9	+	-	-	+	Hidrolizuojami taninai	Galo taninai	Ožkena
8.	1-L-17/78	5,7	+	-	+	+	Hidrolizuojami taninai	Galo ir elago taninai	Jautena
9.	3-L-17/78	4,4	+	-	-	+	Hidrolizuojami taninai	Galo taninai	Jautena
10.	4-L-17/78	6,2	+	-	+	-	Hidrolizuojami taninai	Elago taninai	Avena
11.	L-17/81	4,0	+	+	-	-	Kondensuoti taninai	Kondensuoti taninai	Avena
12.	L-17/100/1-2	4,6	+	-	-	+	Hidrolizuojami taninai	Galo taninai	Jautena
13.	2-L-17/100/1	4,9	+	-	-	+	Hidrolizuojami taninai	Galo taninai	Jautena
14.	L-17/155	5,0	+	-	+	+	Hidrolizuojami taninai	Galo ir elago taninai	Neįmanoma identifikuoti
15.	XVII/241	6,0	+	+	-	-	Kondensuoti taninai	Kondensuoti taninai	Jautena
16.	L-17/2-170/1-30	5,0	+	+	-	-	Kondensuoti taninai	Kondensuoti taninai	Jautena

CHEMICAL ANALYSIS OF LEATHER

Heritage preservation institutions such as museums, libraries and archives hold a variety of heritage objects fully or partially made of leather. The Wroblewski Library of the Lithuanian Academy of Sciences (WLLAS) is no exception, given that the majority of old books held in its special collections are leather-bound. Since 2013, the Library has been carrying out new chemical analysis studies of bookbinding leather, albeit for only a few books. In the frame of the project „A search for the identity of Lithuanian culture heritage in the bindings of 17th-century publications of Vilnius Academy Printing House. Analysis and preventive conservation“ (2015), a chemical analysis of the bookbinding leather from the books of the Lituanica collection in the Rare Book Department was carried out in the Library.

From the most ancient times, there have existed different technologies of producing leather from rawhide. Most leathers are produced using plant matter. In treating rawhide, the most important role is played by tannins, acidic substances that determine various chemical and organoleptic qualities of the resulting leather and that are found naturally in plants. Tannins may be extracted from various parts of plants, such as bark, leaves, pods etc.

At present tannins are classified into three groups by their chemical composition: hydrolyzable (further divided into gallo- and ellagitannins), condensed and complex tannins. Only the first two groups are used in leather production.

Different tannin groups are associated with different mechanisms of leather ageing. The leather manufactured using hydrolyzable tannins is known to be more durable than that treated by condensed tannins. Different parts of plants contain different classes of tannins. Their identification and association with the corresponding areas of plant cultivation enables the researcher to throw light on the geography of leather production and to specify the countries of origin for leather specimens.

In the frame of the project, we have examined 159 leather covers from 17th-century publications of the Vilnius Academy printing house, performing a comprehensive chemical analysis:

- 1) pH measurements;
- 2) microchemical qualitative analysis;
- 3) FTIR spectroscopy analysis (to identify tannin classes used in the production of historical leathers);
- 4) FTIR spectroscopy analysis (to identify tannin classes used in the production of recent leathers intended for restoration);
- 5) morphological analysis of the leathers by means of optical microscopy.

Conducting the analysis, we have not taken it into account if a book was restored or rebound. Optical microscopic analysis alone was carried out for the books with parchment bindings. In addition, we have examined five contemporary leathers produced by tanning with plant tannins and intended for restoration.

Leather pH measurement

pH is a measure of acidity or alkalinity. The acidity of leather is determined by the substances used in its processing. pH values of contemporary leathers range from 3 to 5.5, while those of historical leathers may be similar or even smaller because of leather ageing or improper storage conditions.

Microchemical qualitative analysis

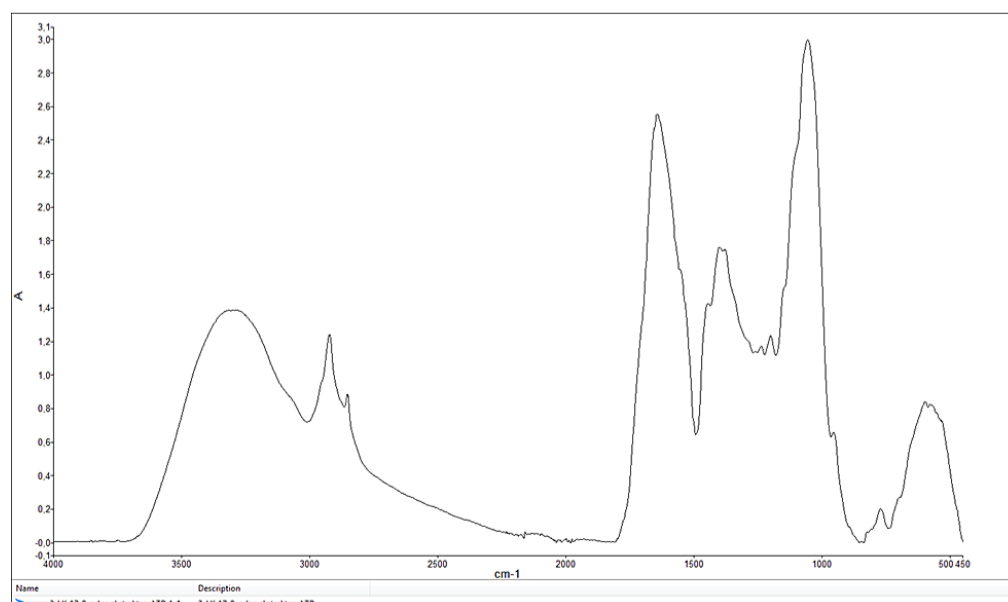
The ferric chloride test is used to detect the presence of any tannins. The vanillin test is applied to detect condensed tannins. The nitric acid test is used to detect ellagitannins. The rhodanine test is applied to detect gallotannins.

It should be noted that sometimes due to the deterioration or ageing of leather, the microchemical qualitative analysis might not bring the desired results. In this case tannin classes are identified by means of instrumental analysis such as spectroscopy.

ATR-FTIR spectroscopy

Spectroscopy is the study of the interaction between matter and the energy it radiates. To put it popularly, as each person has unique fingerprints, each material has a unique spectrum.

Even though FTIR spectra of leather specimens have absorption bands common for all tannins, certain absorption bands are characteristic for individual tannin class and thus are used for their detection.



Optical microscopy

Leather grain patterns were studied under an optical microscope in reflected light. Each animal has an individual grain pattern.

The examination of 159 leather covers of 17th-century books published by the Vilnius Academy Printing House has resulted in the following findings: 83 books are bound in leather tanned by hydrolyzable tannins with a medium pH of 5.1; 47 books are bound in leather tanned by condensed tannins with a medium pH of 4.2. Leather covers of 29 books have been found to contain both condensed and hydrolyzable tannins, with a medium pH of 5.0. The bindings of 17th-century publications of the Vilnius Academy Printing House are mostly made of leather tanned by hydrolyzable tannins. Its pH values are much higher than those of the leather tanned by condensed tannins. The combination of hydrolysable and condensed tannins in the leathers has not significantly affected their pH in comparison with the leathers tanned by hydrolysable tannins alone.

In the course of the study, numerous FTIR spectra for the leather extracts from the examined book bindings were recorded. The studied leathers were classified by different tannin classes comparing their spectra with those of standards (already-known spectra of plant extracts).

Morphological analysis of leather from book covers has been carried out using an optical microscope. 76 book covers are made of calfskin, 27, of sheepskin. Leather from 29 covers could not be identified due to damaged surface. In the frame of the project we acquired, from *J Hewit & Sons Ltd*, five different contemporary leathers intended for restoration. They were tanned with hydrolyzable gallotannins, with the pH values ranging between 4.0 and 4.8. Three leathers are calfskin and two, goatskin.

The study has generated a copious amount of data enabling us to evaluate the initial state of the leather, to determine the species of the animals whose hides were used for the production of the leathers and to classify the leathers by tannin class. The data can be further used to research individual tannin classes and their impact on the ageing of leather, to determine how to improve leather storage conditions, and to add to the research in other fields.

