

AUŠRA ČIULADIENĖ

Lietuvos mokslų akademijos Vrublevskių biblioteka

MEDEINA STEPONAVIČIŪTĖ

Nacionalinis muziejus LDK valdovų rūmai

DAINA RAGAUSKIENĖ

Vilniaus universitetas

Ką atskleidžia knygos įrišo ir bloko kompleksiniai tyrimai?

Anotacija. Straipsnyje nagrinėjami Lietuvos mokslų akademijos Vrublevskių bibliotekos (toliau – LMAVB) Retų spaudinių skyriuje saugomų šešių XVII a. spausdintų knygų įrišai. Remiantis cheminiais tyrimais identifikavus visų knygos komponentų medžiagas, nustatčius odos išdirbimui naudotas žaliavas ir susiejus jas su kilmės vieta bei regionais, kuriuose jos buvo naudojamos, bandyta patvirtinti arba paneigti knygotyriminkų parinktų knygų įrišimo laiką ir vietą. Knygų įrišų, blokų ir jų sudėtinių dalių kompleksiniai tyrimai atlikti pasitelkus mikrocheminę ir elementinę SEM / EDX analizę, ATR-FTIR spektroskopiją, optinės mikroskopijos ir pH matavimo metodus.

Esminiai žodžiai: hidrolizuojamieji taninai; kondensuotieji taninai; SEM / EDX analizė; ATR-FTIR spektroskopija; knygos įrišas.

Keywords: Hydrolyzable tannins; condensed tannins; SEM / EDX analysis; ATR-FTIR spectroscopy; bookbinding.

Įvadas. Ilgą laiką, iki XVI a. pabaigos, spausdintos knygos buvo parduodamos neįrištos, nesusiūtos, o prekyba jomis vyko visoje Europoje. „Palaidais lankais gabenamos knygos paprastai buvo susukamos ir įdedamos į statines“, – rašė Edmundas Laucevičius. Todėl daugumos ano meto knygų įrišimo vietos nurodomos klaidingai [13, 30–31].

Sužinoti bent apytikrą knygos įrišimo vietą ir laiką gali padėti įrišo papuošimo stilius, techninės jo detalės, priešlapių vandenženkliai, įrišui naudota makulatūra, įvairūs įrašai. Visa tai knygotyriminkams ir istorikams atskleidžia laikotarpį, šalį ar net dirbtuves ir meistrą, įrišusį knygą. Knygotyros tyrimus papildžius cheminiais, t. y. identifikavus visų knygos komponentų medžiagas, nustatčius odos išdirbimui naudotas žaliavas ir susiejus jas su kilmės vieta bei regionais, kuriose jos buvo naudojamos, galima spręsti apie knygos įrišo kilmės vietą ir laiką.

Lietuvos Didžiojoje Kunigaikštystėje (toliau – LDK) iki XVII a. antrosios pusės knygų įrišimo stilius ir naudoti metodai buvo panašūs kaip ir Vakarų Europoje, naudojami atvežtiniai ir vietinių auksakalių pagaminti įrankiai. Todėl nustatyti, ar knyga įrišta LDK teritorijoje ir tuoj po to, kai buvo išspausdinta, ne visada įmanoma. Tuomet tai padaryti gali padėti tyrimai, leidžiantys identifikuoti naudotas medžiagas ir jų apdirbimo metodus [13, 23–34; 21, 8–16].

Knygų įrišams dažniausiai buvo naudojamos augalinio rauginimo odos. Odos rauginimo procese svarbiausią vaidmenį atlieka rauginės medžiagos – taninai. Jie nulemia įvairias odos organoleptines ir chemines savybes. Tam tikroms augalų dalims būdingos skirtingos taninų junginių klasės, kurias nustatius ir susiejus su augalų augimviečių paplitimu, galima spręsti apie odos išdirbimo geografiją ir priskyrimą vienai ar kitai šaliai. Tai yra ypač svarbu nustatant knygos įrišimo laiką ir vietą.

Šio darbo tikslas yra pristatyti naują odinių įrišų tyrimo metodiką, pradėtą taikyti Lietuvos mokslų akademijos Vrublevskių bibliotekoje (LMAVB). Žinodami rauginimui panaudotų taninų klases, galime spręsti apie odos kilmę, senėjimo procesus, parinkti tinkamiausius jos restauravimo ir saugojimo būdus. Todėl šiame darbe, pasitelkus mikrocheminius kokybinius ir instrumentinius metodus, buvo siekiama sukaupti standartinių taninų junginių klasių pavyzdžius ir visapusiškai ištirti XVII a. LDK spausdintų knygų įrišus bei jų blokų sudėtines dalis. Taip pat, remiantis cheminiais tyrimais, patvirtinti arba paneigti knygotyrininkų parinktų knygų įrišimo laiką ir vietą.







Odai rauginti naudojamų taninų apžvalga. Odos išdirbimo technologijos yra žinomos nuo seniausių laikų. Manoma, kad odą primityviai apdirbti pradėjo jau prieš du milijonus metų gyvenę pirmųjų žmonių *Australopithecus Habilis*. Patys pirmieji paveikslai, vaizduojantys odos rauginimą, atrasti Egipte ir yra datuojami apie 1500 m. pr. Kr. Pirmasis detalus odos rauginimo receptas šumerų tekstuose datuojamas I tūkst. pr. Kr., nors juose aprašyti metodai jau buvo naudojami ir III tūkst. pr. Kr. Ištvirtinus graikų civilizacijai, o vėliau ir Romos imperijai, odos išdirbimas tapo pelningu ir klestinčiu verslu. Viduramžiais ir iki pat XVIII a. antra pagal svarbą pramonės šaka po vilnos apdirbimo buvo odos išdirbimas. Tuo metu labiausiai paplitęs buvo augalinis odos rauginimo būdas [12, 66–73; 10, 85]. Jo metu žalia ir greitai gendanti žaliava paverčiama atsparia ir ilgaamže medžiaga. Odos gamyba paprastai apima tris ilgus etapus – priešraugines operacijas, rauginimą ir apdailą [1, 1708–1710; 18, 35–36].

Knygų įrišams ir odos dirbiniams dažniausiai buvo naudojamos augalinio rauginimo odos. Augalinio rauginimo odai gauti buvo naudojami daug rauginės medžiagos (taninų) turinčių augalų ekstraktai. Jie buvo išgaunami iš medžių žievės, lapų, gilių. Toks rauginimo būdas paprastai trukdavo iki metų. Oda pasidarydavo chemiškai ir biologiškai atspari, nes tarp kolageno karboksilinių ir taninų hidroksilinių grupių susidarydavo stiprūs kovalentiniai ryšiai [13, 26–27].

Taniniais vadinamas panašių į tanino rūgščių savybių iš augalų ekstrahuojamų medžiagų mišinys. Tai sudėtingas, organinis, heterogeninis polifenolinis junginys, susidarantis aukštesniuose augaluose. Jo molekulinė masė svyruoja nuo 500 iki 20000. Visus taninus sieja gebėjimas dalyvauti reakcijose su baltymais, alkaloidais, polisacharidais. Yra žinoma, kad priklausomai nuo pH vertės polifenoliai polipeptidinėse grandinėse gali prisijungti ir prie amino ar karboksirūgšties grupių. Būtent jų gebėjimas reaguoti su baltymais ir daro juos tokius svarbius.

Terminą „taninai“ pirmą kartą paminėjo A. Seguinus 1796 m. apibūdindamas ąžuolo žievės panaudojimą odos rauginime: keltų kalba *tann* reiškia ąžuolą [1, 1710; 6, 1]. Taninų koncentracija ir sudėtis kinta įvairiai, priklausomai nuo augalo rūšies, amžiaus ir augalo dalies, iš kurios jie yra išskiriami [4, 499–502; 5, 149–151]. 1 lentelėje pateikiama keletas augalų rūšių, kurios dažniausiai buvo ir yra naudojamos taninų junginiams gauti. Tam tikroms augalų dalims būdingos skirtingos taninų junginių klasės, kurias nustatius ir susiejus su augalų augimviečių paplitimu, galima spręsti apie odos išdirbimo geografiją ir priskyrimą vienai ar kitai šaliai.

1 lentelė. Taninų junginių klasių kilmė ir paplitimas

Augalo pavadinimas	<i>Rhus Typhina</i> , Rūgštusis žagrenis (lapai)	<i>Rhus Coriaria</i> , Sicilinis žagrenis (žiedai)	<i>Quercus robur</i> , Paprastasis ažuolas (mediena)	<i>Castanea sativa</i> , Valgomasis kaštainis (mediena)	<i>Acacia mearnsii</i> , Tamsioji akacija (mediena)	<i>Vitis Vinifera</i> , Tikrasis vynmedis (kauliukai)
Taninų cheminė klasė	Galotaninai	Galotaninai	Elagotaninai	Elagotaninai	Kondensuotieji taninai	Kondensuotieji taninai
Išvaizda						
Paplitimas	Europa, Šiaurės Amerika	Pietų Europa, Azija	Europa	Pietų Europa, Mažoji Azija	Pietų Azija, Viduržemio jūros regionas, Pietų ir Šiaurės Amerika, Afrika, Europa	Europa, Šiaurės Amerika, Azija

Taninams būdingos tam tikros savybės:

1) jie yra tirpūs vandenyje, tačiau dėl polinkio sudaryti koloidines sistemas tikslus jų tirpumas nėra žinomas; iki tam tikros ribos jie yra tirpūs tam tikruose organiniuose tirpikliuose: metanolyje, etanolyje, acetone, pentilo acetate, tačiau netirpūs eteriye, chloroforme;

2) jų negalima kristalizuoti ir nėra apibrėžtos jų lydymosi temperatūros;

3) jų skonis yra nemalonus ir kartus;

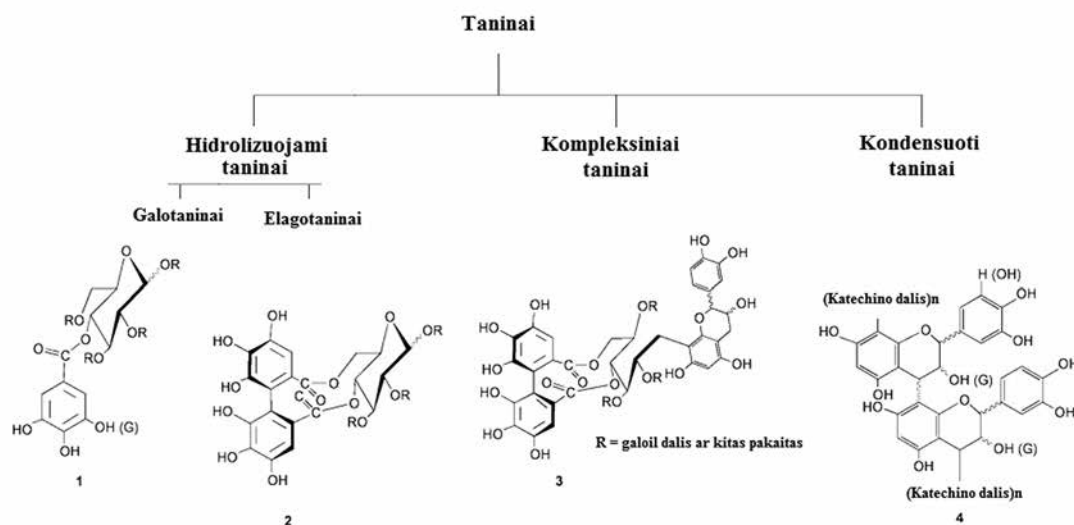
4) jiems būdingos silpnai rūgštinės savybės;

5) su švino, vario, alavo druskomis jie sudaro nuosėdas;

6) su geležies druskomis jie sudaro tamsiai mėlynos ar tamsiai žalios spalvos kompleksinius junginius [11, 641–643; 19, 266–267];

7) taninų junginiai turi antioksidacinių savybių, kurios priklauso nuo hidroksigrupių išsidėstymo ir kiekio; antioksidacinės savybės būdingesnės hidrolizuojamųjų taninų junginiams: jos naikina laisvuosius radikalus, deaktyvuoja UV spinduliuotę ir metalų jonus, kurie gali skatinti destrukciją, skaido peroksidus [12, 47].

1915 m. pagal Arthuro George'o Perkino ir Arthuro E. Everesto polifenolių klasifikaciją taninai buvo suskirstyti į tris grupes. Šiuo metu pagal cheminę sudėtį taninai skirstomi į tris pagrindines klases (1 pav.): 1) hidrolizuojamieji, kurie dar skirstomi į galotaninus ir elagotaninus, 2) kondensuotieji ir 3) kompleksiniai taninai. Odos išdirbimui naudojamos tik pirmosios dvi taninų grupės [1, 1708–1711].



1 pav. Taninų klasifikacija [11, 643]

Hidrolizuojamieji taniniai

Hidrolizuojamieji taniniai yra galo rūgšties (3,4,5 – trihidroksibenzenkarboksirūgšties) dariniai. Jie sudaryti iš junginio centre esančio poliolio, esterifikuoto galo rūgštimi ar jos dariniais. Tolesnė esterifikacija ar oksidacinių tiltelių susidarymas suformuoja dar sudėtingesnius hidrolizuojamųjų taninų junginius. Pagal hidrolizės metu susidarantią rūgštį hidrolizuojamieji taniniai dar skirstomi į du pogrupius:

- galotaninai;
- elagotaninai.

Galotaninus sudaro galo rūgšties monomerais esterifikuoti angliavandeniai, pvz., gliukozė. Paprasčiausias tokio tanino pavyzdys – pentagaloilgliukozė (*pentagalloyl glucose*) ar kitaip PGG – tai penkios esterinės jungtys prie gliukozės prisijungusios galo rūgštys. Galotaninuose esanti poligaloilesterinė grandinė suformuota iš *meta* arba *para* padėtyse susijungusių fenolio ir karboksirūgšties esterių. Toks ryšys yra lengviau hidrolizuojamas, nei alifatinis esterinis ryšys. Veikiant stipria rūgštimi, galotaninus galima suskaidyti iki galo rūgšties ir poliolio. Paprastus galotaninus sudaro iki 12 esterifikuotų galoil- grandinių, kurių centre paprastai yra gliukozė. Galotaninai dažniausiai išskiriami iš šių augalų: rūgščiojo žagrenio (lot. *Rhus Typhina*), sicilinio žagrenio (lot. *Rhus Coriaria*), turkinio ąžuolo (lot. *Quercus infectoria*), dažinės cezalpinijos (lot. *Caesalpinia spinosa*) dalių [4, 500–504; 5, 149–155; 8, 22–23].

Rūgštusis žagrenis yra anakardinių (*Anacardiaceae*) šeimos, žagrenių (*Rhus*) genties dekoratyvinis, lapus metantis krūmas ar medis, paplitęs Šiaurės Amerikoje, Floridoje. Į Europą jis buvo atvežtas tik XVII a., paplito Vidurio Europos šalyse (dabartinėje Vokietijoje, Čekijos Respublikoje, Austrijoje, Vengrijoje). Kada šis augalas buvo atvežtas į Lietuvą, nėra tiksliai žinoma. Kaip ir kitose šalyse, dabar jis tapo populiariu sodų bei parkų medžiu. Žagrenio lapuose yra iki 25 % rauginių medžiagų, žiedai naudojami tabako pramonėje, o vaisiai – actui gaminti. Kadangi augale gausu taninų, jis gali būti dedamas į dažus jų atsparumui šviesai pagerinti.

Turkinis ąžuolas kilęs iš Graikijos ir Mažosios Azijos, auga Pietų ir Pietvakarių Azijoje, Viduržemio jūros regiono miškuose. Lietuvoje nepaplitęs. Galo riešutėliuose yra didžiausia tanino koncentracija – nuo 50 % iki 70 %, todėl turkinis ąžuolas šimtmečius naudojamas odoms išdirbti [7, 235–241; 9; 16, 191–196].



Rūgštusis žagrenis



Turkinis ąžuolas

Oksidacinio galo rūgščių susijungimo metu susiformuoja gimininga elago rūgštis. Elagotanus sudaro gliukozės, esterifikuotos bent viena heksahidroksidifenilo rūgštimi (*hexahydroxydiphenic acid*) – kitaip HHDP. Formuojantis HHDP, tarpmolekulinis ryšys dažniausiai susiformuoja tarp $C_4 \rightarrow C_6$ ir $C_2 \rightarrow C_3$.

Hidrolizės metu HHDP atskyla nuo junginio ir vandeninėje terpėje lengvai laktonizuoja į elago rūgštį. Elagotainai geba sudaryti tarpmolekulinius ryšius su kitais taninų junginiais. Šios rūšies taninai daug plačiau paplitę gamtoje nei galotainai. Pagrindiniai elagotainų šaltiniai – paprastasis ąžuolas (lot. *Quercus robur*), valgomasis kaštainis (lot. *Castanea sativa*), šiurkštusis ąžuolas (lot. *Quercus macrolepis*) [4, 500–501; 5, 150–151; 9].

Paprastastojo ąžuolo rūšies populiacija didelė ir plačiai paplitusi Europoje (įskaitant ir Lietuvą), Mažonoje Azijoje, Kaukaze, dalyje Šiaurės Afrikos. Valgomasis kaštainis taip pat natūraliai paplitęs pietryčių Europoje, Mažonoje Azijoje. Taninai išgaunami iš medžių žievės, medienos, galo riešutų. Kaštainio žievėje yra apie 7 %, ąžuolo – apie 12 % taninų, kaštainio medienoje apie 13,5 %, o ąžuolo – 9 % rauginių medžiagų. ąžuolo lapų apatinėje pusėje subrendę galo riešutėliai sukaupia apie 47 % taninų. [16, 191–196, 267; 17, 702–704].



Paprastasis ąžuolas



Paprastastojo ąžuolo subrendę galo riešutėliai



Valgomasis kaštainis

Hidrolizuojamieji taninai rauginimo metu odai gali suteikti geltoną, žalsvą ir rudą spalvą. Šiais taninais išdirbta oda yra patvaresnė, nei išdirbta kondensuotaisiais taninais, todėl restauruojant yra rekomenduojama naudoti tik hidrolizuojamaisiais taninais išdirbtą odą [4, 499–500, 504; 5, 150; 9].

Kondensuotieji taninai

Kondensuoti taninai yra polimeriniai junginiai, sudaryti iš kondensuotų flavonoidų, daugiausiai katechinų, susijungusių C-C jungtimi. Dažniausiai pasitaikantis molekulių susijungimo tipas C₄ → C₈ bei jungtis ties C₄ → C₆. Kaip vyksta pačių flavonoidų sintezė, yra puikiai žinoma, tačiau tikslus jų kondensacijos ir polimerizacijos kelias nėra iki galo išaiškintas [9]. Dažniausiai pasitaiko kondensuotųjų taninų junginių, sudarytų iš 2–17 vienetų, nors pasitaiko ir daug didesnio polimerizacijos laipsnio junginių, tačiau juos sunku tirti dėl mažo tirpumo. Kondensuotųjų taninų negalima hidrolizuoti, tarp didesnių šios grupės junginių pasitaiko ir netirpių vandenyje.

Tokie taninai daugiausiai išgaunami iš japoniškojo ąžuolo (lot. *Lithocarpus glaber*), tikrojo raudonmedžio (lot. *Schinopsis lorentzii*), tamsiosios akacijos (lot. *Acacia mearnsii*), jų gausu tikrajame vynmedyje (lot. *Vitis vinifera*). Rauginimo metu ši taninų rūšis odai suteikia raudonai rudą spalvą [4, 501, 504; 5, 154]. Iš šių augalų Europoje pasitaiko tik tamsioji akacija ir vynuogės, likę paminėti augalai paplitę Azijos ir Pietų Amerikos šalyse.

Tamsiosios akacijos, populiariai vadinamos mimoza, gimtinė yra Pietų ir Rytų Australija, taip pat Tasmanija. Vėliau augalas išplito po Šiaurės ir Pietų Ameriką, Europą, Aziją, Afriką, Ramiojo ir Indijos vandenyno salas. Šis medis auga subtropinio ir tropinio klimato juostose. Europą pasiekė tik XVIII a. pab. – XIX a. pr., kai ši augalą atsivežė Jungtinės Karalystės tyrėjai. Taninai išgaunami iš medienos šerdies, jų gali būti nuo 25 % iki 40 % [2, 3–5, 8–9; 20, 321–322].

Tikrasis vynmedis – vynmedinių (*Vitaceae*) šeimos augalų rūšis, natūraliai paplitusi Viduržemio jūros regione, vidurio Europoje, pietvakarių Azijoje. Žmonėms žinoma nuo neolito laikotarpio. Tikrajame vynmedyje yra daug fenolio junginių, taninai išgaunami iš kauliukų, žievės ar medienos [15, 8775–8777].



Tamsioji akacija



Tikrasis vynmedis

Veikiamos įvairių aplinkos veiksnių, visos medžiagos sensta ir yra. Ne išimtis ir taninų junginiai bei jais rauginta oda. Didžiausią įtaką taninų destrukcijai turi temperatūra, drėgmė, cheminė tarša, UV spinduliuotė. Hidrolizuojamųjų taninų junginiai paprastai suskaidomi hidrolizės metu. Taninų irimo produktai – polifenoliai ir organinės rūgštys – išsiskiria į fibrilinę odos struktūrą. Tačiau šiais taninų junginiais rauginta oda yra daug atsparesnė šviesos poveikiui. Kondensuotųjų taninų junginiai nėra hidrolizuojami, tačiau jų skilimo metu susidaro polifenolio molekulių junginiai, vadinami flobafenais, taip pat – organinės rūgštys, gerokai padidėja elago rūgšties koncentracija. Kitaip nei hidrolizuojamųjų taninų junginiai, kondensuotieji taninai jautrūs šviesos poveikiui. Vykstant taninų junginių destrukcijai, augalinio rauginimo oda pamažu kietėja, praranda savo lankstumą, rauginimo metu gauta spalva ima tamsėti [12, 23–26, 38, 47].

Ekspimento metodika. Augalinio rauginimo odos spalvą ir savybes lemia išdirbimui panaudotos rauginės medžiagos (taninai), kurių kilmė nusako pirminį raugą (augalą). Iš literatūros buvo žinoma, kad kiekvienas augalas gali būti priskirtas tam tikrai cheminei taninų klasei [5, 150]. Todėl paruošus keturių medžiagų ekstraktus – paprastojo ąžuolo (lot. *Quercus robur*) galo riešutų, žagrenio (lot. *Rhus Typhina*) lapų, akacijos (lot. *Acacia mearnsii*) žievės ir tikrojo vynmedžio kauliukų – ir ištyrus juos mikrocheminės analizės ir AFR-FTIR spektroskopijos metodais, bandiniai buvo priskirti tam tikroms taninų klasėms ir tolesniame darbe naudoti kaip taninų standartai.

Metodas pritaikytas, pasirinkus ištirti šešias LMAVB saugomas XVII a. spausdintas knygas: L-17/21¹, L-17/163², L-17/2-1/1-18³, L-17/149⁴, L-17/198⁵, L-17/340⁶. Knygų įrišų, knygų blokų ir jų sudėtinių dalių kompleksiniai tyrimai atlikti naudojant mikrocheminę ir elementinę SEM / EDX analizę, ATR-FTIR spektroskopiją, optinės mikroskopijos ir pH matavimo metodus.

Mikrocheminė kokybinė analizė. Analizei naudoti mėginiai gauti iš augalinių medžiagų ir odos mėginių ekstraktų: ~10 mg tiriamos medžiagos užpilta 1 ml vandens ir acetono mišiniu (santykiu 1 : 1) ir kartkartėmis pamaišant laikyta 48 val. Gautas tirpalas filtruotas, nuosėdos džiovintos 60° C temperatūroje [19, 267].

Taninams bendrai nustatyti buvo pasitelktas geležies chlorido testas, kondensuotiesiems taninams – vanilino testas, elagotaninams – nitritinės rūgšties testas, galotaninams – rodanino testas.

Geležies chlorido testas. Ant nedidelio mėginio kiekio užlašinama 2 % FeCl₃ vandeninio tirpalo. Pilkos arba juodos spalvos kompleksinių junginių susidarymas rodo taninus.

Vanilino testas. Ant nedidelio mėginio kiekio užlašinama 1 % vanilino reagento etanolyje ir pora lašų koncentruoto HCl. Raudonos spalvos kompleksinių junginių susidarymas rodo kondensuotus taninus.

Nitritinės rūgšties testas. Į mėgintuvėlį, kuriame atliekamas tyrimas, įdedamas nedidelis kiekis tiriamosios medžiagos, 2 ml piridino ir įlašinama 150 μL koncentruoto HCl. Gautas mišinys pakaitinamas iki 30° C ir po 5 minučių įlašinama 150 μL 1% vandeninio natrio nitrito tirpalo. Tirpalas 30° C laipsnių temperatūroje vėl laikomas 20 minučių. Laipsniškas mėlynos spalvos susidarymas rodo elagotaninus.

- 1 Briccius, Jan (1658–1710). Filii Mariae eorumque obligatio in gratiam eorum, qui se Beatissimae Virgini in aliqua eius sodalitate dicarunt : compendio / descripta a p. Ioanne Briccio Soc. Iesu. – Vilnae : typis Academicis Soc. Iesu, 1697. – [8], 370, [19] p. : inic., vinj. ; 8° (15 cm).
- 2 Młodzianowski, Tomasz (1622–1686). Scientia sanctorum nosse mori pauculis praeceptis comprehensa, per virtutum praecipuarum exercitium olim breviter digesta / a quodam patre Societatis Iesu, nunc vero ad utilitatem animarum reimpressa. – Vilnae : typis Academicis Societatis Iesu, 1699. – [124] p. : inic., vinj. ; 8° (15 cm).
- 3 Aštuoniolikos leidinių konvoliutas, kurio pirmoji knyga: Zaviša, Jonas. Scutum Martis coronatum, Sarmatiam universam coronans, in serenissimo ac potentissimo Ioanne III, Poloniarum rege orthodoxo inter publicos regiae inaugurationis plausus et triumphos sub aspectu[m] imperiis et regnis propositum ab alma universitate Vilnensi Soc. Jesu / per... Ioannem Zawisza, notaridam M.D.L. in eadem universitate eloquentiae auditorem. – Vilnae : typis Academicis Societatis Iesu, 1676. [19] lap. : inic., vinj. ; 2° (27 cm).
- 4 Cicero, Marcus Tullius (106 pr. Kr. – 43 pr. Kr.). M. Tullii Ciceronis Epistolarum, a doctis viris ad usum studiosae iuventutis selectarum libri IV. – Vilnae : typis Acad. Societ. Iesu, 1670. – [4], 152 p. : signetas, vinj. ; 8° (14 cm).
- 5 Kojalavičius-Vijūkas, Albertas (1609–1677). De vita et moribus r. p. Laurentii Bartilii, e Societate Iesu liber unicus / auctore Alberto Wiiuk Koiłowicz Soc. Iesu. – Vilnae : typis Acad. Societ. Iesu, [1645]. – [2], 214 p. : signetas, vinj. ; 8° (15 cm).
- 6 Klage, Tomasz (1598–1664). Didymi Hermannovillani [i. e. Thomae Clagii] Disquisitiones ubiquistiae, sive De Christo contra ubiquistas aliosque praedicantes a Christi Ecclesia, et Christo, qua doctrinae, qua virae studiis, longe exerrantes : cum Irenica ad eosdem praedicantes paraenesi. – Augustae Gedimoniae [i. e. Vilnae] : typis Hetaerianis [i. e. Academicis S. I.], 1644. – [8], 528, [48] p. : vinj. ; 8° (15 cm).

Rodanino testas. Ant nedidelio mėginio kiekio užlašinama 1 % rodanino reagento etanolyje. Palaukiama 5 minutes ir užlašinama pora lašų 0,5 N vandeninio kalio hidroksido tirpalo. Palaipsnis tamsiai rožinės spalvos formavimasis rodo galotaninus [5, 151–153].

Knygų apdailos ir puošybos elementuose panaudotiems dažams nustatyti naudotos įprastos metalų jonų nustatymo reakcijos, klijinėms medžiagoms – liugolio ar α -nitrozo β -naftolo tirpalas.

Instrumentiniai tyrimai. pH matuotas pH-metru *TWIN waterproof*, su stiklo elektrodu *B-212* ir temperatūros davikliu 0,1 M NaCl tirpale. pH-metro paklaida – 0,2. Matuota ant 0,01 g mėginio užpylus 2 lašus 0,1 M NaCl tirpalo. Prieš matuojant mėginys apie 1–2 min. palaikomas.

Odos ir popieriaus pluošto morfologijos tyrimui naudotas optinis mikroskopas *Olympus SZX 16*, kuris maksimaliai didina 230 kartų. Odos paviršiaus piešinys (merėja) stebimas atspindėtoje šviesoje, popieriaus pluoštas – praeinančioje šviesoje. Gauti vaizdai apdoroti kompiuterine programa *Image-Pro Insight*.

ATR-FTIR spektrai užrašyti LMA Vrublevskių bibliotekoje Perkin-Elmer spektrometru *Spectrum TWO 4000* – 450 cm^{-1} spektro intervale, deimantinėje celėje, kai spektrometro skiriamoji geba yra 4 cm^{-1} , ir Vilniaus universiteto Perkin-Elmer spektrometru *Frontier 4000* – 650 cm^{-1} spektro intervale, kai spektrometro skiriamoji geba – 2 cm^{-1} .

Elementinė mėginių analizė (SEM / EDX) atlikta elektroniniu skenuojančiu mikroskopu *Tabletop Microscope TM 3000* (*Hitachi*, Japonija), naudojant rentgeno spindulių energijos dispersinės spektrometrijos metodą (EDX). Prietaiso šviesos šaltinis – volframo lempa. Tyrimas vykdomas vakuume ant anglinės plėvelės. Analizė atliekama esant 500 kartų didinimui ir naudojant analitinį režimą. Duomenų kaupimo laikas 100 s. Duomenys apdoroti naudojant *TM 3000* ir *SwiftED* programas.

Rezultatų aptarimas. *Taninų klasės nustatymas augalinių medžiagų mėginiuose.* Tiriamosios medžiagos bet kurios klasės taninų junginius galima identifikuoti universaliu geležies chlorido testu. Pirmiausia buvo iširtos keturios augalinės medžiagos, kurios aiškiai rodė esant taninų junginius. Siekiant priskirti raugines augalines medžiagas tam tikrai cheminei taninų klasei, buvo atlikti vanilino, natrio nitrito ir rodanino testai. Vanilino testu vynuogių kauliukų ir akacijos žievės ekstraktai buvo priskirti kondensuotųjų taninų klasei. Ažuolo galo riešutų ekstraktas priskirtas hidrolizuojamųjų taninų klasės elagotaninų pogrupiui, o rodanino testu galotaninai identifikuoti žagrenio lapų ekstrakto (2 lentelė). Galotaninų nustatymas paremtas laisvos galo rūgšties identifikavimu, tačiau galo rūgštis medžiagoje gali atsirasti ne tik dėl galotaninų hidrolizės, bet ir iš elagotaninų ar kondensuotųjų taninų jiems yrant, todėl atliekant tyrimą, galima stebėti ne tokios intensyvios raudonos spalvos formavimąsi, kaip nurodyta literatūroje.

2 lentelė. Taninų klasės nustatymas augalinių medžiagų ekstraktuose

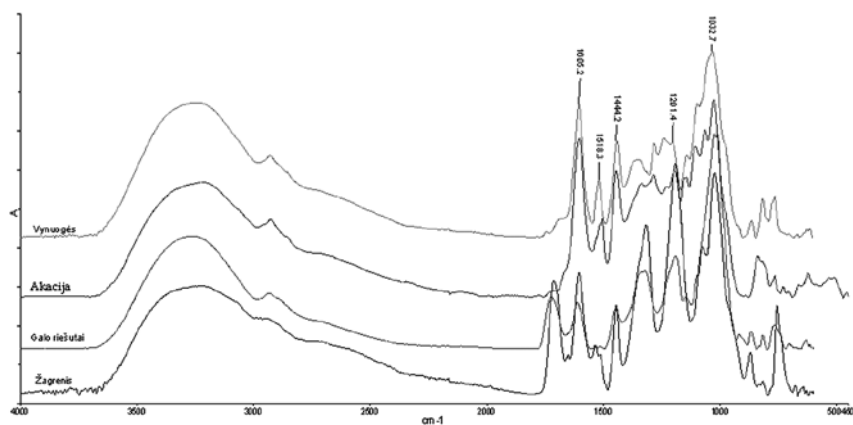
Eil. Nr.	Medžiaga	Mikrocheminė kokybinė analizė				Taninų klasė
		FeCl ₃ testas	Vanilino testas	Nitritinės rūgšties testas	Rodanino testas	
1.	Paprastojo ažuolo galo riešutai	+	–	+	–	Elagotaninai
2.	Žagrenio lapai	+	–	–	+	Galotaninai
3.	Vynuogių kauliukai	+	+	–	–	Kondensuotieji taninai
4.	Akacijos žievė	+	+	–	–	Kondensuotieji taninai

Taip pat iš paruoštų augalinių medžiagų ekstraktų užrašyti ATR-FTIR spektrai (2 pav.). Šių medžiagų spektrai toliau naudoti kaip taninų klasių standartai ir lyginti su odos ekstraktų spektrais. Kiekvienai medžiagai priskiriamos būdingosios sugerties juostos, atitinkančios valentinius (ν) ir deformacinius (δ) virpesius konkrečiame junginyje (3 lentelė). Svarbiausia ir daugiausia informacijos teikianti spektro sritis taninų junginiams nustatyti yra pirštų antspaudo sritis $1750\text{--}700\text{ cm}^{-1}$.

3 lentelė. Skirtingoms taninų klasėms būdingos sugerties juostos FTIR spektruose [3, 241–251; 4, 502–506]

Virpesių pobūdis	Bangos skaičius, cm^{-1}			
	Taninų junginiai	Kondensuoti taninai	Galotaninai	Elagotaninai
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1615–1606	Būdingos visoms taninų junginių klasėms		
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1518–1507			
$\delta(\text{C-H})$	1452–1446			
$\nu(\text{C-O})$	1211–1196			
$\nu(\text{C-O})$	1043–1030			
$\nu(\text{C-O})$ esterio	–	1288–1282	–	–
$\nu(\text{C-O})$ karboksi-	–	1162–1155	–	–
$\nu(\text{C-O})$ alkoholio	–	1116–1110	–	–
$\delta(\text{C-H})$	–	976	–	–
$\delta(\text{C-H})$ aromatiniame žiede	–	844–842	–	–
$\nu(\text{C}=\text{O})$	–	–	1731–1704	1731–1704
$\delta(\text{C-O})$ alkoholio	–	–	1325–1317	1325–1317
$\nu(\text{C-O})$ esterio	–	–	1088–1082	–
$\delta(\text{C-H})$ aromatiniame žiede	–	–	872–870	–
$\delta(\text{C-H})$ aromatiniame žiede	–	–	763–758	–

Be pagrindinių bendrų juostų, kiekviena taninų klasė pasižymi tik jai būdingomis sugerties juostomis, kurios padeda atskirti tam tikras taninų klases. Didžiausias skirtumas matomas tarp kondensuotųjų ir hidrolizuojamųjų taninų spektrų. Kondensuotųjų taninų spektre matomos penkios tik šiai taninų klasei būdingos sugerties juostos. Kiek sudėtingiau yra atskirti elagotaninų ir galotaninų junginius. Šios dvi klasės turi bendras hidrolizuotųjų taninų sugerties juostas, o vienos nuo kitų skiriasi tik trimis neryškiomis sugerties juostomis, būdingomis galotaninų klasei.



2 pav. Žagrenio lapų, paprastojo ąžuolo galo riešutų, vynuogių kauliukų ir akacijos žievės ekstraktų FTIR spektrų palyginimas

LMA Vrublevskių bibliotekos XVII a. knygų tyrimas. Tolesniam darbui tyrimo objektu buvo pasirinktos šešios odiniais viršeliais LMA Vrublevskių bibliotekai priklausančios, Lietuvoje spausdintos ir, kaip manoma, XVII a. įrištos knygos: L-17/21, L-17/2-1/1-18, 1-L-17/163, L-17/149, L-17/198, L-17/340. Visos jos išspausdintos Vilniaus jėzuitų akademijos spaustuveje: penkių išleidimo duomenys – *VILNAE Academicis Societatis IESV*, o šeštosios knygos (L-17/340) – *Typis Hetaerianis AUGUSTAE GEDIMINAE* (1644). Atliktos visų knygų popieriaus ir odos mikrocheminė kokybinė ir elementinė (SEM / EDX) analizės, optiniu mikroskopu atlikti morfologiniai tyrimai, pamatuotos pH vertės, užrašyti odos ATR-FTIR spektrai. Šie tyrimai turėtų patvirtinti arba paneigti hipotezę, kad knygos įrištos toje pačioje vietovėje, kur buvo spausdintos.

Vienas svarbesnių knygos išspausdinimo vietą ir laiką, o kartais – ir įrišimo vietą padedančių nustatyti kriterijų yra vandenženkliai, iš kurių būtų galima pasakyti, kurioms popieriaus dirbtuvėms ir kuriuo metu jie priklausė. Tyrimo metu kaip tam tikras standartas, atitinkantis XVII a. Lietuvos teritorijai būdingą stilių ir medžiagas, pasirinktas Alberto Kojalavičiaus-Vijūko (1609–1677) veikalas *De vita et moribus*, išspausdintas 1645 m. (šifras: L-17/198). Tai nedidelio formato knyga, įrišta į augalinio rauginimo (vėlesnio tyrimo metu nustatyti elagotaninų klasės junginiai) odos viršelį. Knygos lapų kampuose matomi vandenženkliai fragmentai. Sugretinus keturis popieriaus lapus, galima išvelgti vandenženklį, priklausantį *žuvų* grupei (3 pav.). Naudojantis E. Laucevičiaus sudarytu Lietuvos teritorijoje naudotų vandenženklių atlasu [14] pavyko identifikuoti popieriaus spaustuve, kurioje buvo pagamintas knygos popierius. Tai 1629–1655 m. Jahno Tochtermano [14, t. 1, 67] Rokantiškių (Naujoji Vilnia) popieriaus dirbtuvės naudotas ženklas. Sutampantis popieriaus pagaminimo ir knygos išspausdinimo laikas ir vieta, kartu su visa kita surinkta tyrimų informacija apie knygos bloko sudėtines dalis, leidžia priskirti ją prie spausdintų ir, kaip rodo odos tyrimai, Lietuvos teritorijoje įrištų knygų.



3 pav. L-17/198 knygos vandenženklis ir *žuvų* grupei priklausantis vandenženklis iš E. Laucevičiaus [14, t. 2, 541, nr. 4089] atlaso

Plačiau aptarsime M. T. Cicerono laiškų knygos 1670 m. (šifras: L-17/149)⁷ kompleksinius įrišo ir knygos bloko tyrimus. Deja, šio vandenženklis (4 pav.) nėra E. Laucevičiaus Lietuvos teritorijoje naudotų vandenženklių atlasė, tad tikėtina, kad popierius galėjo būti atvežtas. Todėl detaliam tyrimui odinį viršelį ir knygos bloką sudarančius komponentus: popieriaus pluoštą, užpildus, kljus; ryšių ir kaptalo pluoštą, dažus.

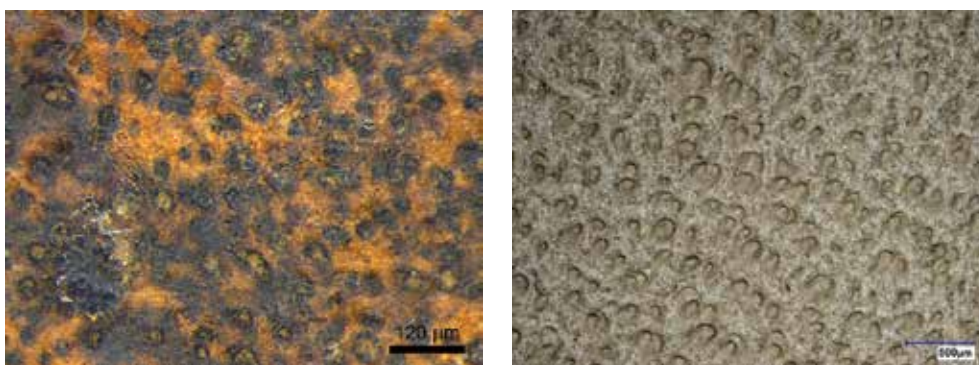
7 Cicero, Marcus Tullius (106 pr. Kr.–43 pr. Kr.). *M. Tullii Ciceronis Epistolarum, a doctis viris ad usum studiosae iuventutis selectarum libri IV.* – Vilnae [Vilnius]: typis Acad. Societ. Iesu, 1670. – [4], 152 p.: signetas, vinj.; 8°.



4 pav. Knygos L-17/149 odinis viršelis, antraštinis lapas, vandenženklis ir nugarėlė su prieklijomis

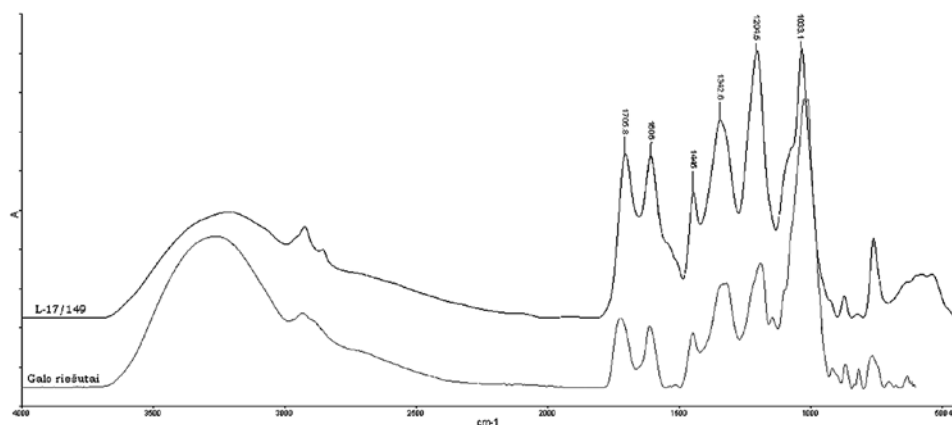
Knyga įrišta gana kukliai: tamsiai rudos spalvos odinis viršelis – vientisasis, vienintelis knygos puošybos elementas yra linijinis įspaudas viršelio pakraščiuose. Knygos bloko nugarėlė padalyta į tris nevienodus segmentus su dviem iškiliaisiais ryšiais, kiekviename segmente prieklijuota po popierinę priekliją, antroje prieklijoje užrašyta knygos antraštė. Abiejų kietviršių pagrindą sudaro kartonas, bloko kraštas margintas raudonos spalvos dažais.

Optiniu mikroskopu buvo atlikti morfologiniai odos tyrimai ir, palyginus su standartiniais odos mėginiais, nustatyta jos rūšis – veršiuko oda (5 pav.). Taip pat buvo paruošti odos plaušų ekstraktai ir pamatuotos pH vertės. Odos pH vertės kito nuo 4,9 iki 5,9.



5 pav. Tiriamos knygos L-17/149 (kairėje) ir standartinės (dešinėje) veršiuko odos merėjos palyginimas

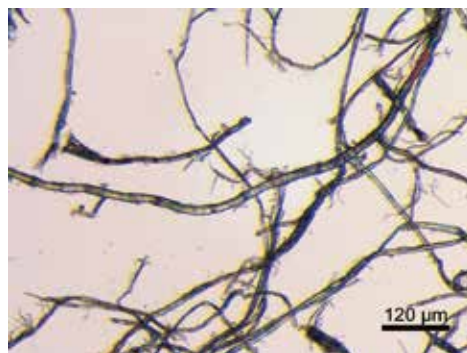
Mikrochemiškai nustatyta, kad odai išdirbti naudoti elagotaninų klasės junginiai. Šis teiginys patvirtinamas užrašius odos ekstrakto ATR-FTIR spektrą ir palyginus jį su elagotaninų poklasio standartu – paprastojo ąžuolo (lot. *Quercus robur*) galo riešutais (6 pav.). Tiesioginiai odos FTIR spektrai yra neinformatyvūs, nes taninams būdingos sugerties juostos persidengia su baltymų amidų juostomis.



6 pav. Paprastojo ąžuolo galo riešutų ir knygos L-17/149 odos ekstrakto FTIR spektrų palyginimas

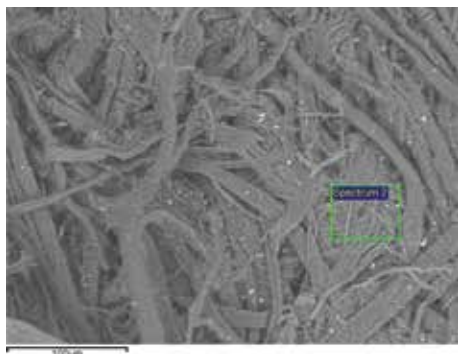
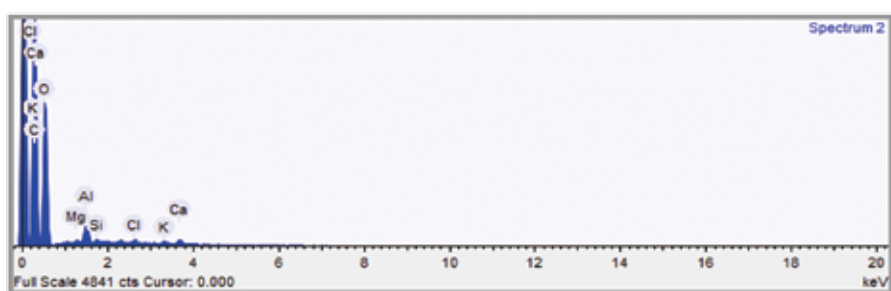
Taigi viršelio oda išdirbta elagotaninų poklasio junginiais. Šios taninų grupės junginiai Lietuvos regione daugiausiai randami paprastojo ąžuolo (lot. *Quercus robur*) medienoje ir galo riešutuose. Įdomu tai, kad, atlikus SEM / EDX elementinę analizę, šioje odoje aptinkama Na, K, Ca, Al ir Cl. Tokiu būdu galima identifikuoti medžiagas, naudotas odos žaliavai konservuoti ir paruošti rauginti: valgomąją druską NaCl, gesintas kalkes $\text{Ca}(\text{OH})_2$, alūnus $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ arba kaoliną $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Knygos bloko lapai pagaminti iš skudurinio popieriaus, kuriame nustatytas lininis pluoštas. Toks pat pluoštas aptiktas ir baltų siūlų ryšiuose, ir knygos bloko kaptaluose (7 pav.). Pamatavus knygos bloko lapų ir priešlapių rūgštingumą, gautos pH vertės buvo artimos neutraliai arba nežymiai rūgštinės – 6,2– 6,6.



7 pav. Knygos L-17/149 popieriaus pluošto preparato optinė nuotrauka

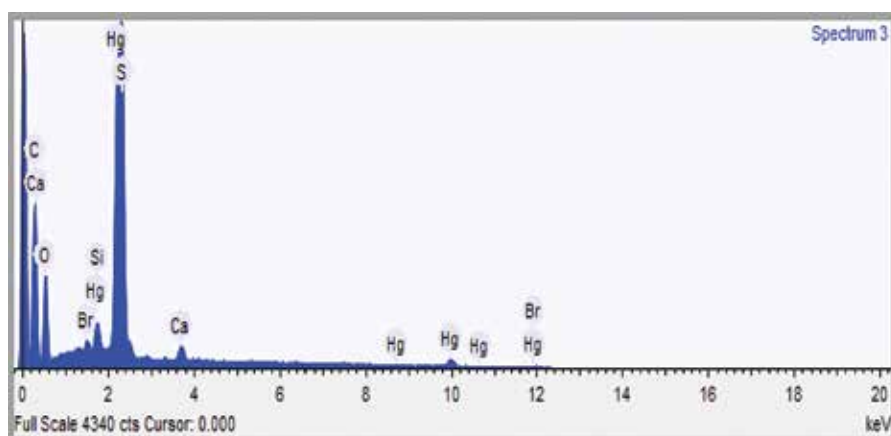
Mikrochemiškai nustatyta, kad bloko lapų popierius įklįjintas krakmolo kleisteriu, o priešlapai – krakmolo ir gyvūninės kilmės klijų mišiniu. Elementinės analizės (SEM/EDX) metodas rodo skirtingus popieriaus ir priešlapių užpildus. Viršutinio priešlapio užpildui naudota kreida (CaCO_3) ir kaolinas ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), taip pat randami talko pėdsakai ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (8 pav.). Apatiniame priešlapyje randama dvigubai daugiau kaolino nei kreidos. Priešlapių sudėties nesutapimai tik patvirtina nuomonę, kad knygrišiai priešlapiams naudojo tokių popierių, kokį tuo metu turėjo, ir jo pasirinkimo nesureikšmino. Knygos popieriaus lapuose buvo nustatyta kreidos ir nedideli kiekiai kaolino. Kai kurių puslapių (pvz., p. 77) analizė rodo ne tik kalcį, bet ir didelius kiekius sieros. Šiems rezultatams paaiškinti reikia papildomų rentgenografinių tyrimo metodų.



Elementas	Masė %	Atominė masė %
C	51,462	0,687
O	46,344	0,665
Al	0,925	0,038
Mg	0,149	0,030
Si	0,167	0,027
Ca	0,478	0,039

8 pav. Knygos L-17/149 viršutinio priešlapio elementinė SEM / EDX analizė

Knygos bloko krašto, marginto raudonos spalvos dažais, elementinė analizė (SEM/EDX) parodė, kad buvo naudotas raudonos spalvos pigmentas – cinoberis (HgS), (9 pav.).



Elementas	Masė %	Atominė masė %
C	37,094	66,371
Hg	36,139	3,872
O	18,172	24,409
S	6,433	4,312
Ca	1,004	0,539
Br	0,782	0,210
Si	0,375	0,287

9 pav. Bloko krašto raudonos spalvos dažų SEM / EDX analizės duomenys

Apibendrinus aptartos Cicerono knygos (1670) tyrimus, iš įrašo knygos antraštiniame lape aišku, kad ji išleista toje pačioje *Academicis Societatis IESV* spaustuvėje, kaip ir tam tikru standartu pasirinkta minėtoji A. Kojalavičiaus-Vijūko knyga *De vita et moribus*, išspausdinta 1645 m. Knyga greičiausiai buvo įrišta Lietuvoje, kadangi odoje nustatyti elogotaninai, kurių daug randama Lietuvos teritorijoje augančio paprastojo ažuolo medienoje ir galo riešutuose. Abiejų knygų įrišimui panaudota veršiuko oda, kietviršiai – kartoniniai, popieriaus pluoštas, ryšių siūlai ir kaptalai – lininiai, o odinis viršelis dekoruotas tokiais pačiais linijiniais išpaudais pakraščiuose.

Atlikus visų šešių knygų tyrimus, tik vienoje (šifras: L-17/340) nustatyta kondensuotaisiais taninais, trijose (šifrai: L-17/21, L-17/163, L-17/2-1/1-18) – galotaniniais, dviejose (šifrai: L-17/149, L-17/198) – elagotaniniais rauginta oda. Knygos spausdintos ant skudurinio (lino pluošto) popieriaus, įklijinto krakmolo kleisteriu, popieriaus užpildui naudota kreida arba kreida su kaoliniu.

Išvados. Taninų junginių klasės pakankamai tiksliai nustatomos augalinėse medžiagose ir odos bandiniuose mikrocheminės analizės metodais, kuriuos papildė ATR-FTIR spektroskopijos metodas, informatyvus tik tiriamų medžiagų ekstraktams.

Taninų junginių klasių standartai parinkti iš augalų ekstraktų spektrų. Kondensuotųjų taninų turi vynuogių kauliukai, tamsiosios akacijos žievė; hidrolizuojamųjų taninų galotaninų poklasį – žagrenio lapai; hidrolizuojamųjų taninų elagotaninų poklasį – ažuolo galo riešutai.

Šešių odos įrišų nustatytas augalinis rauginimo būdas ir rauginės medžiagos. Knygų L-17/21, L-17/163, L-17/2-1/1-18 odų rauginimui naudoti galotaninų junginiai, L-17/149, L-17/198 – elagotaninai, o knygoje L-17/340 – kondensuotieji taninai.

Remiantis knygotyrimais ir chemiais tyrimo metodais galima nustatyti apytikrą analizuojamų knygų įrišimo laiką ir tikėtiną vietą. Knyga L-17/149, įrišta į elagotaniniais raugintą odą, spausdinta *Academicis Societatis IESV* leidykloje, tikėtina, buvo įrišta LDK teritorijoje.

Knygos L-17/340 įrišui naudota kondensuotaisiais taninais rauginta oda, todėl tikėtina, kad ji buvo įrišta ne LDK teritorijoje, nes įrišui panaudotos medžiagos nėra būdingos šiam regionui.

LITERATŪRA

1. Arapitsas, Panagiotis. Hydrolyzable tannin analysis in food. *Food Chemistry*, 2012, vol. 135, no. 3, p. 1708–1717.
2. Brown, Alan Gordan; Ko, Chin, Ho. *Black Wattle and its Utilisation*. Abridged English Edition. Barton, ACT; Kingston, ACT: Rural Industries Research and Development Corporation, 1997. 167 p.
3. Čikotienė, Inga; Labanauskas, Linas; Žilinskas, Albinas. *Organinių junginių spektrinė analizė*: mokomoji knyga. Vilnius: VU leidykla, 2008. 261 p. ISBN 978-9955-33-302-9.
4. Falcão, Lina; Araújo, Maria Eduarda M. Tannins characterisation in historic leathers by complementary analytical techniques ATR-FTIR, UV – Vis and chemical test. *Journal of Cultural Heritage*, 2013, vol. 14, no. 6, p. 499–508.
5. Falcão, Lina; Araújo, Maria Eduarda M. Tannins characterisation in new and historic vegetable tanned leathers fibres by spot test. *Journal of Cultural Heritage*, 2011, vol. 12, no. 2, p. 149–156.
6. Ferreira, Edilene C.; Nogueira, Ana Rita A. Vanillin-condensed tannin study using flow injection spectrophotometry. *Talanta*, 2000, vol. 51, no. 1, p. 1–6.
7. Galvez, Garro, J. M. Analytical studies on tara tannins. *Holzforschung*, 1997, vol. 51, no. 3, p. 235–243.
8. Giovando, Samuele; Pizzi, Antonio; Pasch, Harald; Pretorius, Naomi. Structure and oligomers distribution of commercial tara (*Caesalpinia spinosa*) hydrolysable tannin. *Pro Ligno*, 2013, vol. 9, no. 1, p. 22–31.

9. Hegerman, Ann E. *The Tannin Handbook* [interaktyvus] [žiūrėta 2013 m. rugsėjo 20 d.]. Interneto prieiga: <http://www.users.miamioh.edu/hagermae/>.
10. Jakštienė, Asta. Oda, jos savybės, saugojimas ir priežiūra. *Restauravimo metodika*, 2008, nr. 5 (2007), p. 85–95.
11. Khanbabaee, Karamali; Ree, Teunis van. Tannins: classification and definition. *The Royal Society of Chemistry*, 2001, vol. 18, p. 641–649.
12. Kite, Marion; Thomson, Roy. *Conservation of leather and related materials*. Amsterdam [etc.]: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2006. 340 p.
13. Laucevičius, Edmundas. *XV–XVIII a. knygų įrišimai Lietuvos bibliotekose*. Vilnius: Mokslas, 1976. 125 p., [153] iliustr. lap.
14. Laucevičius, Edmundas. *Popierius Lietuvoje XV–XVIII a.* Vilnius: Mintis, 1967. 2 t.
15. Luque-Rodríguez, José M.; Pérez-Juan, Pedro; Luque de Castro, María. Extraction of polyphenols from vine shoots of *Vitis vinifera* by superheated ethanol-water mixtures. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2006, vol. 54, no. 23, p. 8775–8781.
16. Navasaitis, Algirdas; Navasaitis, Mindaugas. *Lietuvos medžiai*. Vilnius: Mokslas, 1979. 295 p.
17. Paaver, Urve; Matto, Vallo; Raal, Ain. Total tannin content in distinct *Quercus robur L.* galls. *Journal of Medicinal Plants Research*, 2010, vol. 4, no. 8, p. 702–705.
18. Ragauskienė, Daina. Muziejinės odos priežiūra ir saugojimas. *Muziejininkystės biuletenis*, 1999, nr. 6, p. 35–36.
19. Reed, Ronald. *Ancient Skins, Parchments and Leathers*. London: Seminar Press, 1972, p. 265–281.
20. Roux, D. G.; Paulus, E. Polymeric leuco-fisetinidin tannins from the heartwood of *Acacia mearnsii*. *Biochemical Journal*, 1962, vol. 82, no. 2, p. 320–324.
21. Supranavičius, Rimas. *Senoji knygrišystė*. Vilnius: S. Jokužio leidykla-spaustuvė, 2011. 54 p. ISBN 978-9986-31-312-0.

AUŠRA ČIULADIENĖ, MEDEINA STEPONAVIČIŪTĖ, DAINA RAGAUSKIENĖ

What is revealed by an integrated analysis of bookbindings and book blocks?

Summary

The article sets forth a new method to analyse leather bookbindings, which has recently begun to be applied at the Wroblewski Library of the Lithuanian Academy of Sciences (hereafter, the WLLAS). Given that in the production of leather from rawhide the most important role played by tannins, we prepared extracts of four substances (galls of the common oak; Lat. *Quercus robur*); leaves of the staghorn sumac (Lat. *Rhus Typhina*); bark of the black wattle (Lat. *Acacia mearnsii*); and seeds of the common grape (Lat. *Vitis vinifera*) and examined them by means of microchemical analysis and ATR-FTIR spectroscopy. These samples were classified into appropriate tannin classes and used as tannin standards.

The second part of the research focuses on examining six 17th-century print books kept in the WLLAS and, based on the results of the analysis, to confirm or disprove a time period when, and a country where, they were bound. An integrated analysis of the bookbindings, book blocks and their parts was performed by means of microchemical and SEM/EDX elemental analysis, ATR-FTIR spectroscopy, optical microscopy and pH measurements. Based on both book studies data and microchemical analysis, the book L-17/149 appears to have been produced on the territory of Lithuania, and the book L-17/340, elsewhere.

Iteikta 2015 m. rugsėji