

Tomasz Kozielec

Zakład Konserwacji Papieru i Skóry UMK

Niektóre operacje technologiczne przyczyniające się do powstawania wad i nietrwałości skór wyprawionych (część 2)

Wprowadzenie

W poprzedniej części artykułu omówiono technologię wyrobu skóry od momentu pozyskania surowca do początkowych procesów jej obróbki, odbywającej się w tzw. warsztacie mokrym¹. Celem podjęcia i kontynuacji tej tematyki jest zwrócenie uwagi konserwatorów, zajmujących się konserwacją obiektów skórzanych, na możliwości, jakie daje znajomość technologii przy określaniu przyczyn zniszczeń skór różnej wyprawy, mających wartość zabytkową i/lub historyczną. Poznanie podstawowych zasad technologii wyprawy wiąże się także z zaznajomieniem się z błędami popełnianymi w trakcie tego procesu oraz z rodzajami i jakością używanych surowców. Zagadnienie trwałości i jakości skór należy do tematów złożonych. Zdarzało się, że wyprawę skór przeprowadzano tzw. tanim kosztem – z zastosowaniem tanich, małowartościowych, czy

¹ *Niektóre operacje technologiczne przyczyniające się do powstawania wad i nietrwałości skór wyprawionych (część 1)*, „Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo”, 2010, t. 39, s. 229–243.

nawet niewłaściwych substancji, a nierzadko też tuszowano wady skór – wszystko to miało na celu zwiększenie zysku. Udokumentowanym przykładem są niektóre praktyki stosowane przez garbarzy dzielnicy Praga w Warszawie², jednak podobnych przypadków było więcej.

Nieodpowiednie warunki przechowywania i użytkowania, w wyniku których przedmioty skórzane ulegają niszczeniu, to istotna, ale niejedyna grupa czynników niszczących. Drugą grupą czynników, decydujących o trwałości, jest właśnie technologia, a ściślej – prawidłowo wykonana obróbka skóry. Od jakości wyprawionej skóry zależy w bardzo dużym stopniu intensywność i szybkość zachodzenia procesów starzeniowych w tych materiałach.

Wszystko zmieniło się w XIX stuleciu

Jak już wspomiano w części pierwszej artykułu, dawne metody wyprawy skór, stosowane aż do XVIII wieku, umożliwiały wytwarzanie skór trwałych o dobrej jakości dzięki dokładnej obróbce skór, z wykorzystaniem substancji dobrej jakości. Pewien wyjątek stanowiło garbarstwo tzw. proste (wyrób wiader, chomąt końskich do pracy w polu, pasów do pracy w polu itp.) – w tym przypadku posługiwano się zwykłymi, łatwo dostępnymi środkami przeznaczonymi do wyprawy – niemniej jednak wiele z tych wyrobów zachowało się w bardzo dobrym stanie po dzień dzisiejszy (pomijając zniszczenia wynikające z intensywnego ich użytkowania). W XIX stuleciu miało miejsce wiele wydarzeń, które sprawiły, że technologia wyrobu skór musiała ulec głębokim przemianom, przekształcając się w przemysł. O przeobrażeniach w XIX-wiecznych technologiach istotnie zadecydowały czynniki ekonomiczne. Bardzo trafnie zjawisko to scharakteryzował Roy Thomson, pisząc, że: „the traditional-minded tan-

² *Obwieszczenie taksy skórowej dla garbarzy z dnia 27go grudnia 1790 roku*, [w:] A. Wejner, *Starożytności Warszawy*, seria 2, t. 6, Warszawa 1858, s. 118–119. Między innymi wskazywano, żeby dla zwiększenia masy nie kredować skór i sprzedawać je w stanie wysuszonym; krytykowano praktykę tuszowania czarnym kolorem niezdatnych do użycia i dziurawych skór, używania niewłaściwych środków natłuszczających (tłuszcze i barwniki są wykorzystywane w procesach wykończeniowych skór).

ners were forced to keep peace with the general economic climate”³. Niezwykle ważny, pomocny w przemianach technologicznych, był rozwój metodyki badań nad skórą i substancjami używanymi do jej wyprawy⁴, dzięki czemu proces wyprawy i kontrola jego jakości stały się wydajniejsze. Gwałtowny rozwój prasy technicznej, jaki nastąpił w XIX stuleciu, spowodował, że nowinki technologiczne docierały do wytwórców skór garbowanych. Pomysły, patenty stawały się przyczynkiem do dalszych poszukiwań prostszych, szybszych i bardziej skutecznych metod wyprawy. Przykładem intensywnych prób wprowadzenia ulepszeń w garbarstwie jest artykuł zamieszczony na łamach czasopisma „Izys Polska”⁵. Akceleratorem postępu w garbarstwie było zwiększenie liczby ludności i rozkwit wielu gałęzi przemysłu (w tym wprowadzenie maszyn z elementami skórzanymi, np. pasy pędne), co wywołało wzrost popytu na wyroby skórzane. Rozwój farmerstwa i leśnictwa powodował uzyskiwanie dużych ilości produktów ubocznych w formie materiałów garbnikodajnych i skór. Wykorzystał je na skalę masową rodzący się przemysł garbarski. Ważnym czynnikiem były też eksperymenty hodowlane na zwierzętach (sztuczne żywienie), skutkujące napływem innego asortymentu skór surowych w postaci większej i bardziej grubej skóry⁶. Ten specyficzny rodzaj „wyścigu”, polegający na maksymalnym zmniejszeniu kosztów produkcji (i odbijający się negatywnie na jakości produktu), występuje również dzisiaj w każdej gałęzi przemysłu. O tym, jak wielka liczba zabytków/obiektów skórzanych historycznych znajduje się w zbiorach muzealnych (także bibliotecznych i archiwalnych), świadczy niezwykle różnorodność wielu ko-

³ R. Thomson, *The Nineteenth Century Revolution in the Leather Industries*, [w:] S. Thomas, L. A. Clarkson, R. Thomson, *Leather Manufacture Through the Ages. EMLAC 27, Proceedings of the 27th East Midlands Industrial Archeology Conference*, Northampton, October 1983, s. 24.

⁴ F. L. Seymour-Jones, *The Beginnings of Leather Chemistry*, „Journal of Chemical Education”, July 1927, vol. 4, no. 7, s. 831–835.

⁵ *Ulepszenia w garbarstwie*, „Izys Polska, czyli dziennik umiejętności, wynalazków, kunsztów i rękodzieł, poświęcony krajowemu przemysłowi, tudzież potrzebie wiejskiego i miejskiego gospodarstwa”, 1826, t. 2, cz. 4, nr 8, s. 422–434.

⁶ Zwracał na to uwagę A. Feill, *Skóry i futra*, Kraków 1925, s. 3. Szereg różnych przyczyn zaistnienia rewolucji w przemyśle skórzanym wskazał R. Thomson, op. cit., s. 24–33.

lekcji na całym świecie⁷. Obok licznych obiektów w 100% wykonanych ze skóry, materiał ten występuje często w postaci fragmentów – wzmocnień, podklejeń, łączników, elementów konstrukcyjnych.

Na stan zachowania wyrobów skórzanych ma wpływ oczywiście sąsiedztwo z innymi materiałami (np. kontakt z elementami żelaznymi powoduje powstawanie w skórze czarnych zabarwień – są to kompleksy żelazowo-garbnikowe), jak również zanieczyszczenia powietrza (szczególnie szkodliwe są tlenki siarki, wywołujące tzw. czerwoną korozję – ang. *red rot*). Jednak kluczem do odporności wyrobu skózanego pozostaje technologia wyrobu. Pomijam oczywiście przypadki skrajne, kiedy skóry używano na przykład do kontaktów z chemikaliami, wysoką temperaturą, przez co ulegała ona bardzo intensywnym zniszczeniom (np. obecnie zabytkowe kotły, instalacje z elementami skórzanymi), czy też wielokrotnie poddawano ją pracy mechanicznej (np. zabytkowe miechy kowalskie, elementy elastyczne dawnych samochodów i dorożek) – intensywne spękania, rozdarcia czy stwardnienie skór były tu nieuniknione. Nie ma przecież materiałów niezniszczalnych.

Powróćmy jednak do kontynuacji opisu kluczowych operacji w wyprawie skór, które mają podstawowy wpływ na jakość i trwałość skór wyprawionych.

Ciąg dalszy tzw. warsztatu mokrego

W „warsztacie mokrym” zachodzą kluczowe procesy obróbki skór, przed garbowaniem i wykańczaniem. Po konserwacji (zabezpieczeniu przed rozwojem mikroorganizmów) i moczeniu skór (omówionym w części 1 artykułu) następuje etap tzw. rozluźniania obsady włosa i roztwierania skóry. Zachodzą tutaj bardzo złożone procesy biochemiczne. Proces pierwszy ma na celu rozluźnienie naskórka oraz obsady włosa, tak aby dały się one całkowicie i jak najłatwiej usunąć w dalszym etapie

⁷ Zakład Konserwacji Papieru i Skóry UMK w 2010 r. (21–23 października) zorganizował międzynarodową konferencję pt. „Pergamin i skóra, badania, konserwacja-restauracja, rzemiosło”. Zaprezentowano na niej wiele referatów cennych dla konserwatorów dzieł sztuki.

mechanicznej obróbki skóry. Natomiast „roztwieranie skóry” polega na zmianie chemicznej i strukturalnej tkanki skórnej, aby mogła ona skutecznie, prawidłowo wchłonąć w swoją strukturę i związać garbniki. Właściwości skóry przeobrażają się pod wpływem związków stosowanych do wapnienia. W tkance skórnej następują takie zmiany, jak: zmydlenie tłuszczów, łągowanie białek pozakolagenowych, zmiany chemiczne kolagenu, pęcznienie skóry podczas wapnienia, przemiany w strukturze włókien kolagenowych. Procesy te mogą być przeprowadzane różnymi technikami. Jedną z nich jest tzw. wapnienie skór w dołach nazywanych wapnicami. Wapnienie polega na umieszczeniu skór w wodzie zmieszanej z wodorotlenkiem wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ⁸. Do tego celu używa się także siarczku sodu – Na_2S (same wapnice siarczkowe wykorzystuje się rzadziej) bądź też mieszaniny wodorotlenku wapnia z siarczkiem sodu (wprowadzono go później w przemyśle garbarskim). Do charakterystycznych cech Na_2S należy to, że jest on związkiem chemicznym znacznie przyspieszającym proces wapnienia skór (w terminologii wyprawy skór nazywa się go środkiem „zaostrzającym”). Notowano niestety przypadki niekorzystnego wpływu siarczku sodu na właściwości skór. Jako przykład można podać publikację specjalistów amerykańskich z Research Laboratory of the Tanners’ Council oraz University of Cincinnati (Ohio). Związek ten dodawany do wapnicy wytworzonej wodorotlenku wapnia przyczyniał się do zniszczeń skóry właściwej (*corium*)⁹. Poza wymienionym wodorotlenkiem wapnia i siarczkiem sodu do wapnienia stosuje się też szereg innych środków chemicznych oraz związków wspomagających ten proces. Wiele z nich starano się wdrożyć w XIX wieku. W jednej z polskich encyklopedii z tego stulecia odnajdziemy następującą informację o wapnieniu skór: „Zamiast wapna do

⁸ Jest to najstarszy środek chemiczny używany w procesach warsztatu mokrego do tzw. wapnienia skór. W języku angielskim odpowiednikiem terminu „wapnienie” jest *liming*. „This is done by common slacked lime infused in water, and it is made up in a pit built with stone, of a length sufficient to contain a midling hide, but seldom so broad as to allow it to lie at its full breath”. Zob. *Encyclopedia Britannica or, a Dictionary of Arts and Sciences, Compiled upon a new Plan*”, vol. 3, London MDCCLXXIII, s. 885 (hasło słownikowe: *tanning*).

⁹ G. D. McLaughlin, F. O’Flaherty, *The Technology of Tanning*, „Journal of Chemical Education”, June 1929, vol. 6, no. 6, s. 1030–1031.

zdjęcia włosów używają niekiedy ługu potażowego lub sodowego, mieszaniny wapna z realgarem, znanej pod nazwą rsuma; albo też wapna do fabrykacji gazu, zawierającego siarek wapna¹⁰. W przemyśle garbarskim rozróżnia się następujące rodzaje wapnic: czyste wapnice siarczkowe, wapnice wodorotlenku wapnia (tzw. białe) oraz wapnice kombinowane – będące mieszaniną wodorotlenku wapnia z siarczkiem wapnia (taka wapnica jest nazywana szarą¹¹). Przy wyprawie stosuje się wapnice świeże oraz tzw. stare, czyli zużyte, ale należy podkreślić, że obydwie pełnią bardzo ważne funkcje przy etapowej obróbce skór (skóry najpierw umieszcza się w wapnicach starych – zawierających bardzo dużo związków organicznych rozpuszczonych po wapnieniu wcześniejszych skór, a następnie w świeżych). Proces wapnienia, aby mógł być przeprowadzony dokładnie, musiał przebiegać stopniowo – tj. w wapnicach słabszych, a dopiero później w wapnicach o intensywniejszym oddziaływaniu na skórę¹². W celu lepszego wniknięcia środka alkalicznego w strukturę skóry konieczne było zaistnienie czynnika mechanicznego (mieszanie, przekładanie skór). Niezwykle ważny parametr wapnic wpływający na właściwości skór stanowiło ich pH oraz udział procentowy chemikaliów (w wapnicach o składzie mieszanym). Na przykładzie traktowania skór wapnicami wodorotlenkowymi („zaostrzonymi” siarczkami) przedstawionymi w publikacji Wiktora Laska widać wyraźnie, że w miarę wzrostu zawartości Na_2S w wapnicy spada tzw. temperatura skurczu kolagenu (jedna z najważniejszych cech kolagenu, świadcząca o jego odporności na temperaturę; jest to jednocześnie jeden z wyznaczników trwałości skór). Wapnienie w wapnicach o wartości pH powyżej wartości 12–13 powodowało silne spęcznienie skór, spadek ko-

¹⁰ A. Rogalewicz, T. Cichocki, *Garbarstwo*, [w:] *Encyklopedia powszechna*, t. 9, nakład, druk i własność S. Orgelbranda, Warszawa 1862, s. 613.

¹¹ W. Lasek, *Kolagen. Chemia i wykorzystanie*, Warszawa 1978, s. 208.

¹² Na temat etapowego wapnienia skór można odnaleźć informacje w jednej z XVIII-wiecznych encyklopedii. Rozróżnia się w niej wapnice „o słabej konsystencji” (*of a weak or slack consistence*), w której najpierw umieszcza się skóry na pięć dni, a następnie w wapnicy „mocniejszej” (*lime of a stronger quality*) na okres 10–14 dni. Później skóra może być przeniesiona do jeszcze mocniejszej wapnicy, aż do całkowitego zwapnienia (lub też może być zwiększona „moc” wapnicy); zob. *Encyclopedia Britannica*, s. 885.

hezji włókien kolagenowych i degradację kolagenu. Natomiast wapnienie w kąpeli o pH poniżej wartości $\text{pH} = 12\text{--}13$ powodowało pęcznienie skóry w mniejszym stopniu, zwiększenie średnicy włókien elementarnych i zmniejszenie ich długości. Wywoływało to taką zmianę w strukturze włókien (przeplatanie się pod większym kątem), że w rezultacie uzyskiwano bardziej zwartą i jędrną skórę¹³. Poza wapnieniem skór w wapnicach innym sposobem ich obróbki jest tzw. papkowanie, czyli nakładanie na skórę od strony lica lub mizdry papki sporządzonej z wodorotlenku wapnia lub wodorotlenku wapnia z siarczkiem sodu¹⁴. Na negatywny wpływ siarczku sodu (w wysokich stężeniach) podczas papkowania zwracał uwagę Tadeusz Persz – związek ten może bowiem spowodować osłabienie lica skóry ze skórą właściwą (*corium, cutis*, nazywana też dermą)¹⁵. Zachodzą tutaj również podobne modyfikacje tkanki skórnej oraz rozluźnianie naskórka i okrywy włosowej jak podczas procesu wapnienia. Papkowanie można przeprowadzić od strony licowej skóry, wtedy można uzyskać skóry o gładkim i „ściśłym” licu¹⁶. Natomiast papkowanie skór od strony „mizdry” wywołuje niszczenie tylko cebulek włosowych¹⁷, co umożliwia odzyskanie okrywy włosowej w dobrym stanie. Okrywa włosowa mogła być wykorzystana do takich celów, jak: wytwarzanie pędzli, filców, różnych materiałów tekstylnych. Skóry pokryte papką układano odpowiednio w stopy (papkowane od strony mizdry układano mizdrą do mizdry, a włosem do włosa)¹⁸, korzystano też z urządzeń mechanicznych. Taką możliwość traktowania skór związkami zasadowymi na skalę masową stworzyły bębny obrotowe. Jest to sposób stosowany obecnie powszechnie w przemyśle garbarskim. Bębny ułatwiają równomierną penetrację związku zasadowego w głąb tkanki skórnej (jest to bardzo skuteczny czynnik mechaniczny). Skóry poddawane procesowi wapnienia w wapnicach lub papkowania

¹³ W. Lasek, op. cit., s. 204.

¹⁴ A. Watt, *Leather Manufacture. A Practical Handbook of Tanning, Currying, and Chrome Leather Dressing*, 4th ed., New York–London 1906, s. 133.

¹⁵ T. Persz, *Technologia wyprawy skór*, Warszawa 1983, s. 58–59.

¹⁶ Ibidem, s. 208.

¹⁷ Ibidem, s. 190.

¹⁸ Ibidem, s. 58.

muszą zostać przesycone w jednakowym stopniu substancją zasadową, w przeciwnym razie zbędne składniki skóry zostaną usunięte nierównomiernie i powstaną poważne problemy przy dalszej obróbce skór. Obok wapnienia i papkowania jeszcze inną metodą rozluźniania obsady włosa i „roztwierania skóry” jest tzw. pocenie skór, czyli naturalny, ale kontrolowany proces gnilny skór. Umieszcza się je w stosach w pomieszczeniu wilgotnym o podwyższonej temperaturze (np. 23–25°C), a jeśli „pocenie” jest przeprowadzane w warunkach chłodnych, proces trwa o wiele dłużej. Enzymy wydzielane przez namnażające się ogromne ilości bakterii na skórkach i powodujące powstawanie zjawiska „pocenia” się skór zastąpiono z czasem preparatami enzymatycznymi. Zaczęto ich używać w 1910 roku¹⁹. Istotną zaletą metod enzymatycznego traktowania skór w sposób naturalny lub z zastosowaniem preparatów enzymatycznych było odzyskiwanie okrywy włosowej zwierzęcia w bardzo dobrym stanie (np. cennej wełny owczej; wspaniałe zalety wyrobów wełnianych, są powszechnie znane i doceniane!). Po etapie „pocenia” skóra powinna być dodatkowo poddana dowapnieniu. Wykorzystuje się różne inne środki chemiczne i kombinacje technologiczne, aby uzyskać żądane efekty rozluźnienia obsady włosa, rozluźnienia naskórka oraz efekt tzw. roztwierania skóry²⁰. „Pocenie” skór należało do operacji technologicznych, które mogły spowodować daleko posunięte procesy rozkładu skóry. Zwracano uwagę, że „skóra traci na mocy przez zgniliznę, której wprawdzie staraia się zapobiedz lekkim skóry nasoleniem, zgnilizna wszelako musi w pewnym stopniu nastąpić, inaczej pocenie nie sprawiłoby żadanego skutku”²¹. Zbigniew Kowalski zwracał uwagę na powstawanie charakterystycznej wady tzw. luźnego lica skóry. Zjawisko to jest wywołane różnymi błędami technologicznymi, a jednym z nich jest wpływ bakterii gnilnych na skórę. Oddziałują one na tkankę zwierzęcą podczas różnych procesów technologicznych, takich jak: konserwacja, moczenie, wapnienie, wytrawianie enzymatyczne (o którym będzie mowa w dalszej części artykułu). Efekt „luźnego lica” objawia się brakiem spójności pomiędzy licem, warstwą brodawkową skóry a warstwa-

¹⁹ Ibidem, s. 207.

²⁰ Ibidem, s. 201–203.

²¹ *Ulepszenia w garbarstwie*, s. 423.

mi środkowymi skóry. Uwidacznia się on podczas zginania skóry, kiedy może dojść nawet do zupełnego jej rozdwojenia²². Po procesie rozluźniania obsady włosa i naskórka oraz „roztwierania skóry” jest ona poddawana obróbce mechanicznej w celu usunięcia – już teraz łatwo dających się zeszkrobać – składników: naskórka, okrywy włosowej (tzw. odwłosianie) i tkanki odmięsnej (wraz z resztkami żył, mięsa, ścięgien, tkanki tłuszczowej). Odwłosianie jest zabiegiem zbędnym w przypadku, gdy skórę poddawano wapnieniu i papkowaniu w bębnie obrotowym (wzajemne tarcie skór o siebie powodowało wypadanie większości okrywy włosowej). Jednak zanim zaczęto przeprowadzać wapnienie w bębnach obrotowych, po wapnieniu w dołach, papkowane czy też poddane procesowi „pocenia” – starymi sposobami – były one oczyszczane mechanicznie na ustawionych skośnie kłodach drzewnych, tęnym nożem, z obydwu stron. Zabieg oczyszczania lica jest nazywany „odwłosianiem” (lub – jak w niektórych publikacjach – „odwłasaniem”), a strony odmięsnej – „mizdrowaniem”. Ręczną obróbkę zastąpiły maszyny, przydały się one również, gdy skóry poddawano wapnieniu w bębnach obrotowych, w skórkach tych mogły bowiem pozostawać resztki włosów, a także gdy istniała konieczność ich oczyszczenia od strony odmięsnej. Zarówno przy stosowaniu metody oczyszczania ręcznego na kłodach, jak i mechanicznego mogło dochodzić do różnego rodzaju uszkodzeń mechanicznych – wcięć, przecięć skóry, ubytków. Wady te starano się tuszować (ze względu na wartość skór), zwłaszcza w etapach wykończeniowych. Takie skóry stawały się już jednak wadliwym asortymentem. Obok odwłosiania i mizdrowania poddawano je zabiegowi wyrównywania grubości (czasem dwojenia na dwa, a nawet więcej warstw – w zależności od potrzeb)²³. Istniała także możliwość zmniejszenia grubości całej skóry. Ponadto usuwano (metodą wyciskania) też resztki pozostałych składników skóry (cebulek włosowych,

²² Z. Kowalski, *Uszkodzenia i wady skór gotowych. Przyczyny powstawania i sposoby zapobiegania*, Warszawa 1953, s. 148.

²³ Skóra o wyrównanej grubości ulegała równomiernej penetracji przez stosowane w następnych etapach środki służące do odwapniania i wytrawiania, a później także do wnikania garbników w procesie garbowania.

tłuszczów, pigmentów) nazywanych „brudem”²⁴. Dobrze oczyszczona z „brudu” skóra mogła być poddana dalszym operacjom technologicznym – odwapnianiu i wytrawianiu. Po procesie traktowania jej kąpielami zasadowymi lub po papkowaniu i mechanicznej obróbce wymagała ona kąpeli w roztworach kwaśnych w celu zniwelowania jej alkaliczności (tzw. stopienia alkaliczności), zmniejszenia dużego spęcznienia (po wapnieniu), usunięcia środków zasadowych, którymi tkanka skórna została przesycona, oraz powstałych produktów reakcji (m.in. mydła – czyli produktu reakcji między tłuszczem a związkami zasadowymi). W tym celu stosowano różne środki chemiczne o pH kwaśnym, takie jak: kwasy organiczne i nieorganiczne, sole amonowe, kwaśne roztwory powstałe w wyniku fermentacji niektórych produktów naturalnych. Antoni Feill pisał, że „skórę zanurza się do nowej kąpeli, zakwaszonej lekko zakwaszą mączną, kwasem octowym, lub wreszcie, co ma być najlepsze, starą zużytą garbnicą”²⁵. Encyklopedia S. Orgelbranda podaje, że „w tym celu używają się lubo rzadko słabe roztwory kwasów mineralnych, jak siarczanego, a lepiej solnego, ponieważ kwas siarczany daje z wapnem gips, czyli siarczan wapna, związek trudno rozpuszczalny; albo kąpiele kwaśne przyrządzone z otrąb mąki i śróty z jęczmiennego słodu; albo na koniec kąpiele z gnoju kurzego i gołębiego, które również zabierają wapno”²⁶. Substancje kwaśne stosowane do odwapniania wywierają bardzo różny wpływ na właściwości skóry, są też skuteczne w różnym stopniu. Najkorzystniejsze dla skóry jest stopniowe przeprowadzanie procesu odwapniania, a nie bardzo szybki kontakt z mocnymi środkami odwapniającymi. Wykorzystanie silnie odwapniających kwasów (których stała dysocjacji jest większa niż stała dysocjacji kolagenu) może być przyczyną wystąpienia szkodliwych zmian spowodowanych pęcznieniem kwasowym skóry. Mocne kwasy spęczniają skórę z zewnątrz i przez to nie przedostają się do wewnętrznych warstw skóry (wnętrze jest silnie zalkalizowane!). Dlatego też odwapnienie za ich pomocą ogranicza się jedynie do warstw zewnętrznych. Kwasy organiczne wykazują działanie spęczniające dopiero w większych stężeniach. Źle

²⁴ W. Lasek, op. cit., s. 211–215.

²⁵ A. Feill, op. cit., s. 5.

²⁶ A. Rogalewicz, T. Cichocki, op. cit., s. 613.

odwapniona skóra stwarza problemy w dalszych operacjach technologicznych, m.in. nierównomiernie ulega wytrawianiu i garbowaniu. Niecałkowite usunięcie ze skóry związków używanych do wapnienia wywołuje jej sztywność i zwiększenie jej grubości. Może to być cecha pożądana (w przypadku skór podeszwowych) albo negatywna (w przypadku skór, od których jest wymagana elastyczność). Niedostateczne usunięcie resztek związków odwapniających z tkanki skórnej może być też przyczyną łamliwości lica skóry. Poważny problem stanowi pozostałość nadmiernej ilości kwasów w skórze po procesie odwapniania. Obserwuje się silne pęcznienie kwasowe takiej zawierającej nieusunięte kwasy skóry, szczególnie w warstwie licowej. W takim stanie, poddana procesowi garbowania, ulega ona tzw. martwemu zagarbowaniu. Pozostający w skórze kwas (w warstwach wewnętrznych) powoduje jej stopniową degradację²⁷. Zanim jednak skóra zostanie wygarbowana, jest ona poddawana wytrawianiu. Proces ten polega na enzymatycznym traktowaniu odwapnionej skóry. Był to niegdyś etap wyjątkowo nieprzyjemny ze względu na moczenie skór w sfermentowanych odchodach zwierząt, np. ptasich²⁸. Stosowano również zakisy mączne lub otrębowe, a obecnie wykorzystuje się preparaty enzymatyczne. Wytrawianie stanowi bardzo ważne i niezbędne uzupełnienie „roztwierania skóry” (zapoczątkowane podczas wapnienia), a także powoduje zmniejszenie jej spęcznienia. Przeprowadza się je w przypadku skór, które mają być miękkie, pulchne i ciągliwe, jak również mieć czyste, jedwabiste lico²⁹. Cytowane w artykule XVIII-wieczne wydanie *Encyclopaedia Britannica* nie podaje informacji o używaniu jakichkolwiek kwasów po procesie wapnienia, wspomina natomiast o zastosowaniu kąpieli wodnej zawierającej właśnie odchody ptasie oraz świńskie³⁰. Nawet jeśli nie stosowano kwasów (coraz częściej wymienianych już później w publikacjach XIX-wiecznych z technologii garbarstwa), można stwierdzić, że uzyskiwano w tym przypadku czę-

²⁷ Z. Kowalski, op. cit., s. 53–55.

²⁸ *The Art of Tanning, and of Currying Leather. With the Processes for Dying Leather Red and Yellow, as Practised in Turkey. Collected from the French of Monsieur De La Lande and Others*, Dublin MDCCLXXIII, s. 14 i n.

²⁹ W. Lasek, op. cit., s. 219.

³⁰ *Encyclopaedia Britannica*, s. 885–886.

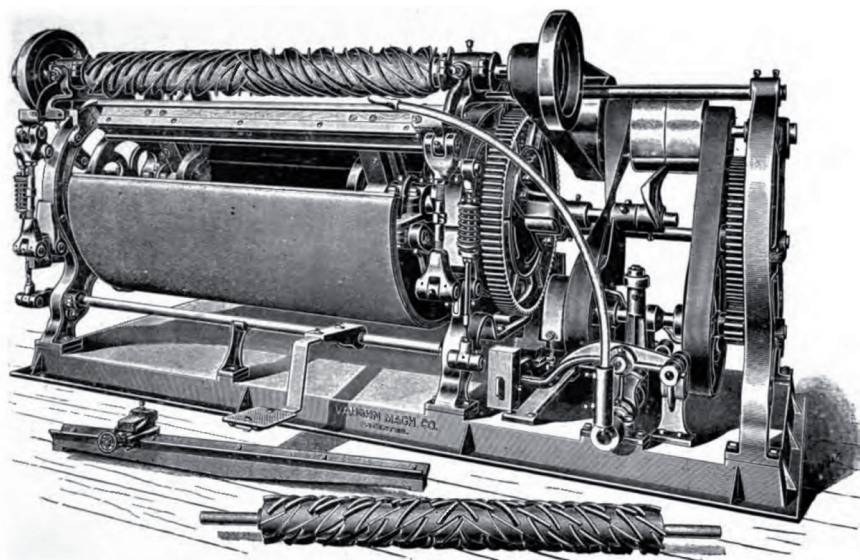
ściowe odwapnienie skóry w wyniku oddziaływania kwasów organicznych wytwarzanych przez rozwijające się w wodzie drobnoustroje, a jednocześnie osiągnano efekt wytrawienia skóry wskutek działania wytwarzanych przez drobnoustroje enzymów. Wytrawianie to operacja, która może także powodować istotne uszkodzenia skóry. Chodzi o zachodzące w niej intensywne procesy gnilne w wyniku zbyt długiego oddziaływania na nią drobnoustrojów – następuje wtedy niszczenie włókien kolagenowych. Oddziaływanie enzymów na skórę ma na celu jej wytrawienie, czyli rozkład pozostałych w niej resztek naskórka i okrywy włosowej oraz tłuszczów (nieusuniętych jeszcze w całości we wcześniejszych operacjach technologicznych), ponadto ma spowodować częściową peptyzację kolagenu, zmienić do pewnego stopnia strukturę skóry (rozluźnienie resztek podskórnej tkanki łącznej), a także wywołać zmiany włókien elastylowych w skórze. Nie do końca wytrawiona skóra staje się nieprzydatna do przeprowadzenia procesu garbowania, ponieważ jest niedostatecznie oczyszczona z wyżej wymienionych resztek pogarszających efektywność garbowania. Skóry nieprawidłowo wytrawione charakteryzuje tzw. płynne lico (zniszczenie to scharakteryzowano wyżej)³¹.

Nakreślony w niniejszej części artykułu zarys wybranych problemów związanych z wyprawą skór oraz ich trwałością będzie kontynuowany. Pozostają do omówienia dwa wielkie etapy wyprawy skór: garbowanie oraz szereg procesów wykańczalniczych skór.

³¹ Z. Kowalski, op. cit., s. 56–57.



Il. 1. Proces odmięśniania i odwłosiania skór ręcznie na tzw. kłodach, za: L. Figuiet (1819–1894), *Les Merveilles de l'industrie ou description des principales industries modernes. Industries Chimiques: le sucre – le papier – les papiers peints – les cuirs et les peaux – le caoutchouc et la gutta-percha – la teinture*, Paris 1873–1877, Jouviet et C^{ie}, s. 377



Il. 2. Maszyna do odmięśniania skór, za: H. R. Procter, *The Principles of Leather Manufacture*, London–New York 1903, s. 149

[182]



Il. 3. Oddzielanie się lica skóry spowodowane zbyt intensywnym procesem wytrawiania skóry, za: Z. Kowalski, *Uszkodzenia i wady skór gotowych. Przyczyny powstawania i sposoby zapobiegania*, Warszawa 1953, s. 174



Il. 4. „Przeżarcie” skóry bydłowej spowodowane przez bakterie gnilne obecne w tzw. starej wapnicy (skóra jest w niej umieszczana podczas procesu tzw. wapnienia), za: Z. Kowalski, op. cit., s. 174

Summary

Some technological procedures that may contribute to the failures and imperfection of tanner leather (part 2)

In the second part of the article author focused on descriptions of such processes of hide converting to leather as: liming (treating hide by calcium hydroxide, and sodium sulphide in the form of suspension or mash), unhairing and fleshing (by hand and machine), removing so called “dirts” from hide structure (namely remains of follicles and hairs, pigments, fats etc) which remained after previously mentioned processes, deliming (removing of alkaline compounds after the liming process by using of organic, mineral acids, or acidic fermented products), and bating (treating a hide by animal dungs or enzymatic preparates). The bating is the last process before tanning. Advantages and disadvantages of the processes were emphasized.