

## Materiały do zabezpieczania i regeneracji szylkretu

**ANDRZEJ PODGÓRSKI**

Zakład Konserwacji Elementów i Detali Architektonicznych,  
Wydział Sztuk Pięknych, UMK w Toruniu

e-mail: [andi@umk.pl](mailto:andi@umk.pl)

**SONIA STAWOWSKA**

**ALINA TOMASZEWSKA-SZEWczyk**

Zakład Konserwacji Elementów i Detali Architektonicznych,  
Wydział Sztuk Pięknych, UMK w Toruniu

e-mail: [alina.tomaszewska-szewczyk@umk.pl](mailto:alina.tomaszewska-szewczyk@umk.pl)

**Keys words:** tortoiseshell, conservation, protection coating, regeneration

**Słowa kluczowe:** szylkret, konserwacja, zabezpieczanie, regeneracja

### Abstract

Materials for tortoiseshell protection coating and its regeneration

Tortoiseshell has always been widely used in crafts. Its preparation and handling during the artistic process is a unique procedure, characteristic only of this material. The conservation of tortoiseshell has never been approached as an individual subject, being usually grouped with other materials – similar in structure (horn) or visually (amber). The most pressing conservation problem of tortoiseshell is its proneness to deformation and destruction of the surface. The main goal of the undertaken research is to establish the best way of preservation of the surface. The studies have been conducted on fragments of tortoiseshell and aquatic turtle scutes. The following materials have been used: sweet almond oil, argan oil, castor oil, amber oil, hydrolysed keratin, urea, Olaplex, acrylic resin Paraloid B-72. In order to determine the resistance of those substances to aging process, prepared samples were exposed

to rapid changes of humidity in climatic chamber. All changes on the surface were observed and recorded using organoleptic examination, optical microscope, scanning electron microscope and atomic force microscopy. Apart from general resistance to aging, analysed features included changes in colour, glossiness, surface destruction, elasticity and the degree of filling small crevices by the researched substances. The best coating has been obtained from seed oils. They highly increased the sample's elasticity and its mechanical resistance. The surface smoothness acquired with seed oils was also the most satisfying after climatic chamber exposure.

### Abstrakt

Szylkret był materiałem szeroko wykorzystywanym w rzemiośle artystycznym. Jego przygotowanie i obróbka wymagają specyficznego, indywidualnego procesu technologicznego. Jednak pod względem konserwatorskim szylkret do tej pory nie był traktowany odrębnie, lecz grupowany z materiałami zbliżonymi pod względem budowy (róg) lub wizualnym (bursztyn). Głównym zagadnieniem konserwatorskim dla tego materiału jest zmaganie się ze zmianami powierzchniowymi i deformacją, które są najczęściej spotykaną formą zniszczeń na obiektach szylkretowych. Celem badań jest wytypowanie środków do powierzchniowego zabezpieczania szylkretu. Analizy przeprowadzono na fragmentach szylkretu oraz na łuskach żółwia wodnego. Sprawdzone skuteczność działania następujących preparatów: olejów migdałowego, arganowego, rycynowego i bursztynowego, hydrolizowanej keratyny, mocznika oraz handlowych środków Olaplex i Paraloid B-72. Nasycone próbki poddano działaniu zmiennych warunków wilgotnościowych. Do oceny zmian zastosowano badanie organoleptyczne, a także analizy pod mikroskopem optycznym, skaningowym mikroskopem elektronowym oraz mikroskopem sił atomowych. Najlepszym działaniem zabezpieczającym wykazały się naturalne oleje roślinne: migdałowy, arganowy i rycynowy.

Utrata poleru i przejrzystości, deformacje, kruchość, spękania i rozwarstwienie – oto zmiany, jakim podlegają wytwory szylkretowe narażone na nieodpowiednie warunki przechowywania bądź użytkowania<sup>1</sup>.

Sposoby przywracania pierwotnych właściwości szylkretu, cofnięcia w znacznym stopniu niektórych powstałych zmian, omawia między innymi Harold J. Plenderleith<sup>2</sup>. Według niego powierzchnia szylkretu powinna

<sup>1</sup> Szerzej o właściwościach szylkretu, technologii, technikach zdobniczych i niszczeniu zob. Andrzej Podgórski i Alina Tomaszewska-Szewczyk, „Szylkret, bioorganiczny materiał w rzemiośle artystycznym – zagadnienia z zakresu materiałoznawstwa, technologii i stosowanych technik dekoracyjnych oraz niszczenia”, *Acta Universitatis Nicolai Copernici, Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo* 46 (2015): 449–470, DOI: [http://dx.doi.org/10.12775/AUNC\\_ZiK.2015.018](http://dx.doi.org/10.12775/AUNC_ZiK.2015.018).

<sup>2</sup> H[arold] J. Plenderleith, *The Conservation of Antiquities and Works of Art. Treatment, Repair, and Restoration* (London: Oxford University Press, 1962), 155.

być oczyszczana tak jak kość słoniowa, z uwzględnieniem stanu zachowania materiału przy doborze zabiegów. Jeśli obiekt jest w dobrej kondycji, należy użyć wody z detergentem oraz szczoteczki (tu Plenderleith odradza stosowanie gąbki lub ściereczki), a po zabiegu natychmiast osuszyć powierzchnię. Natomiast gdy obiekt utracił poler lub widoczne są spękania, między myciem a osuszaniem zaleca kilkakrotne przetarcie powierzchni alkoholem. Plenderleith przedstawia metody konsolidacji przede wszystkim dla rogu, a wskazanym środkiem jest poli(octan winylu).

Metodę kompleksowej konserwacji szylkretu podaje również Władysław Ślesiański<sup>3</sup>. Do oczyszczania proponuje użycie gąbek lub tkanin nasyconych wodą, także z niewielkim dodatkiem neutralnego mydła, a po zabiegu niezwłoczne osuszenie powierzchni. Olej migdałowy, czyli środek stosowany przy wytwarzaniu przedmiotów z szylkretu, zaleca do „odświeżania” ich powierzchni – przy czym niewątpliwie ma na myśli nasycenie barwne, natomiast olej kopytkowy do przywracania im transparentności. Efekty te można osiągnąć również przez polerowanie mechanicznym różem polerskim, mączką pumeksovą lub jej mieszaniną z węglem drzewnym, a w trudno dostępnych miejscach patyczkami z drewna olchowego. Ślesiański wzmiankuje też o możliwości stosowania alkoholowych roztworów szelaku. Deformacje zaleca usuwać w gorącym oleju lnianym, gotującej się wodzie lub nad parą wodną.

Według Janet M Cronyn<sup>4</sup> zabiegi konsolidacji szylkretu powinny być przeprowadzane analogicznie do działań przy bursztynie albo gagacie. Do poprawienia właściwości optycznych poleca użycie oleju bursztynowego lub wosku.

W Victoria and Albert Museum przeprowadzono konserwację szylkretowej oprawy „Psalmów” Dawida wydanych przez Clementa Marota w 1658 roku. Szylkret oczyszczono acetonem usuwając zarazem zastosowany w poprzedniej konserwacji Mowilith 50, czyli poli(octan winylu). Do klejenia użyto żywicy epoksydowej Fynebond opracowanej przez Normana Tennenta<sup>5</sup>.

Opisane metody konserwacji szylkretu opierają się głównie na metodyce opracowanej dla innych materiałów, takich jak kość słoniowa, bursztyn. Autorzy zalecają dużą ostrożność i delikatność postępowania wobec tego

<sup>3</sup> Władysław Ślesiański, *Konserwacja zabytków sztuki*, t. 3 *Rzemiosło artystyczne* (Warszawa: Arkady, 1995), 148–149.

<sup>4</sup> Janet M. Cronyn, *The Elements of Archaeological Conservation* (London: Routledge, 2001), 284, 295.

<sup>5</sup> Karen Vidler, “Conservation of a tortoiseshell book cover”, *Conservation Journal Summer 2005 Issue 50*, <http://www.vam.ac.uk/content/journals/conservation-journal/issue-50/conservation-of-a-tortoiseshell-book-cover/>

materiału, z uwzględnieniem różnic zależnych od jego stanu zachowania. Nie wskazują jednak konkretnych środków do zabezpieczania powierzchni szylkretu, konsolidacji rozwarstwionej struktury i jej regeneracji. Jako jedyny sposób na uplastycznienie szylkretu w celu usunięcia deformacji podają działanie na gorąco wodą bądź olejem. Wykonywanie takich zabiegów może być bardzo ryzykowne, a ponadto nie zawsze możliwe do przeprowadzenia (na przykład na markieterii).

Środki, które mogłyby służyć do zabezpieczania zabytkowych obiektów wykonanych z szylkretu, powinny zapewnić utrzymanie równowagi wilgotnościowej zapobiegającej rozwarstwianiu się i kruszeniu, w przy wystąpieniu deformacji – uelastycznienie materiału w stopniu pozwalającym na bezpieczne ich usunięcie. Pewnych rozwiązań można poszukiwać w kosmetologii. W związku z tym zdecydowano się na przebadanie kilku odmian olejów naturalnych, roślinnych i mineralnych, hydrolizowanej keratyny, mocznika oraz Olaplexu – preparatu stosowanego w zaawansowanych zabiegach chemicznych na włosach.

Śród olejów roślinnych wytypowano ten, który stosowany był w procesie wytwarzania przedmiotów z szylkretu, czyli migdałowy, pozyskiwany przez tłoczenie na zimno nasion drzewa migdałowego (*Amygdalus communis*)<sup>6</sup>. Ma postać jasnożółtej cieczy o łagodnym, słodkim smaku i zapachu. Jest słabo rozpuszczalny w wodzie i alkoholach. Zawiera 65–68% kwasu oleinowego, 24–26% kwasu linolowego, 6–8% kwasu palmitynowego, 1–2% kwasu stearynowego, witaminy A, E, D i z grupy B, składniki mineralne. Kwasy linolowy i oleinowy zmiękcniają naskórek oraz wzmacniają lipidową barierę ochronną skóry. Witaminy A i E wpływają na jędrność i elastyczność skóry, opóźniają procesy starzenia<sup>7</sup>. Witamina D chroni skórę przed negatywnym działaniem czynników zewnętrznych. Witaminy z grupy B zapobiegają odwodnieniu komórek<sup>8</sup>.

<sup>6</sup> Giuseppina Mandalari et al., “Characterization of Polyphenols, Lipids and Dietary Fibre from Almond Skins (*Amygdalus communis* L.)”, *Journal of Food Composition and Analysis* 23, no. 2 (2010): 166–174, DOI: 10.1016/j.jfca.2009.08.015.

<sup>7</sup> Gerald F. Combs, Jr., *The Vitamins. Fundamental Aspect in Nutrition and Health* (London: Academic Press, 2012), 93–137, 181–210; Márcio Lorencini et al., “Active Ingredients Against Human Epidermal Aging”, *Ageing Research Reviews* 15 (2014): 100–115, <http://dx.doi.org/10.1016/j.arr.2014.03.002>; Marcia Ramos-e-Silva et al., “Anti-Aging Cosmetics: Facts and Controversies”, *Clinics in Dermatology* 31 (2013): 750–758, <http://dx.doi.org/10.1016/j.clindermatol.2013.05.013>.

<sup>8</sup> Combs, Jr., *The Vitamins*, 139–178, 261–325.

Ostatnio bardzo popularny stał się olej arganowy wytwarzany z owoców arganii żelaznej (*Argania spinosa*) w procesie tłoczenia na zimno<sup>9</sup>. Rozróżnia się dwie jego odmiany: ciemniejszą, stosowaną do celów spożywczych, oraz jaśniejszą, wykorzystywaną w kosmetyce. Olej arganowy rozpuszcza się w tłuszczach. Składa się w 80% z jedno- i wielonienasyconych kwasów tłuszczowych, zawiera około 45% kwasu oleinowego i około 35% kwasu linolowego<sup>10</sup>. Dominują w nim jednonienasycone kwasy tłuszczowe Omega 6 i Omega 9. Zawiera też tokoferole (witamina E, aż 8%) jako główny antyoksydant, który chroni komórki przed utleniaczami i wzmacnia ścianki naczyń, polifenole o działaniu antyoksydacyjnym i przeciwrodnikowym oraz schotanol, który działa naprawczo i regenerująco. Dzięki obecności fitosteroli olej arganowy wykazuje również działanie przeciwzapalne i łagodzące<sup>11</sup>.

Olej rycynowy otrzymuje się w wyniku tłoczenia na zimno nasion rącznika pospolitego (*Ricinus communis*)<sup>12</sup>. Jest gęstą cieczą od barwy białej do jasnożółtej, niemal nierozpuszczalną w wodzie. W 80 procentach składa się z kwasu rycynolowego. Dodatkowo zawiera glicerydy kwasów: oleinowego (Omega 9, 7%), linolowego (Omega 6, 3%), palmitynowego (2%), stearynowego (1%)<sup>13</sup>. Olej rycynowy jest stosowany przede wszystkim do pielęgnacji włosów i paznokci – wzmacnia je, poprawia ich kondycję i strukturę<sup>14</sup>.

Scharakteryzowane oleje roślinne cechują się zbliżonym do siebie, bardzo bogatym składem. Ich działanie na keratyny zawarte we włosach i paznokciach jest znane i uznane za skuteczne, dlatego należy przypuszczać, że zastosowanie ich na szylkret może przynieść równie satysfakcjonujące efekty. Zawarte w nich witaminy A i E mogą zwiększyć plastyczność materiału, natomiast długoterminowo – zdecydowanie opóźnić i złagodzić procesy

<sup>9</sup> Miloudi Hilali et al., "Influence of Origin and Extraction Method on Argan Oil Physico-Chemical Characteristics and Composition", *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53 (2005): 2081–2087, DOI 10.1021/jf040290t.

<sup>10</sup> Hilali, "Influence", 2081–2087.

<sup>11</sup> Maria L. Manca et al., "Combination of Argan Oil and Phospholipids for the Development of Aneffective Liposome-Like Formulation Able to Improve Skin Hydration and Allantoin Dermal Delivery", *International Journal of Pharmaceutics* 505 (2016): 204–211, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijpharm.2016.04.008>.

<sup>12</sup> Jacobs G. Nangbes et al., "Extraction and Characterization of Castor (*Ricinus Communis*) Seed Oil", *The International Journal of Engineering and Science* 2, no. 9 (2013): 105–109, [theijes.com/papers/v2-i9/Part.3/P029301050109.pdf](http://theijes.com/papers/v2-i9/Part.3/P029301050109.pdf), Dostęp 20 lutego 2017.

<sup>13</sup> A. K. Yusuf et al., "Extraction and Characterization of Castor Seed Oil from Wild *Ricinus Communis* Linn", *International Journal of Science, Environment and Technology* 5 (2015): 1392–1395, [www.ijset.net/journal/786.pdf](http://www.ijset.net/journal/786.pdf), Dostęp 20 lutego 2017.

<sup>14</sup> <https://esent.pl/pl/p/Olej-Rycynowy-naturalny-100-100-ml/45>, Dostęp 20 lutego 2017.

starzeniowe. Witamina D może zwiększyć odporność szylkretu na działanie światła, witamina B natomiast wspomóc utrzymanie równowagi wilgotnościowej. Kwasy oleinowy (Omega 9) i linolowy (Omega 6) mogą przywrócić elastyczność przesuszonych i zdeformowanych partii obiektów. Te i pozostałe związki obecne w olejach, wnikając w głąb szylkretu, mają szansę zregenerować i częściowo odbudować zerwane łańcuchy białkowe, ulegające degradacji podczas obróbki lub pod wpływem procesów starzeniowych.

Olej bursztynowy wyrabia się jedynie z bursztynu bałtyckiego w procesie podgrzewania żywicy do temperatury 200°C. Ciecz ma barwę żółtą i silnie żywiczny aromat. W kosmetyce olej bursztynowy, jako nośnik tlenu i jonów ujemnych, jest wykorzystywany do odbudowy tkanki skórnej. Ma również właściwości dezynfekcyjne i antyseptyczne.

Od opisanej grupy związków różni się keratyna hydrolizowana, produkowana metodą kontrolowanej hydrolizy enzymatycznej wełny owczej. Jest jednorodną, klarowną cieczą o barwie bursztynowej. Nierozpuszczalna w tłuszczach, rozpuszcza się w wodzie i alkoholach. Jej substancje aktywne stanowi grupa aminokwasów zbliżona do składu ludzkich włosów: cystyna – odpowiadająca za prawidłową wewnętrzną strukturę włosa (9–10%), glicyna, kwas glutaminowy, seryna, prolina, kwas asparaginowy, arginina, walina, alanina, treonina, lizyna, histydyna<sup>15</sup>. Keratyna w formie hydrolizatu wnika w strukturę włosa i wiąże się z łańcuchami białkowymi wbudowując się w uszkodzone miejsca, co prowadzi do zwiększenia wytrzymałości mechanicznej. Na powierzchni włosów wytwarza koloidy zabezpieczające przed szkodliwym działaniem czynników zewnętrznych. Dodatkowo przywraca równowagę wilgotnościową włosów. Keratyna zastosowana do pielęgnacji paznokci odbudowuje strukturę płytki, wzmacnia ją i utwardza oraz zapobiega łamaniu<sup>16</sup>.

Z kolei syntetyczny mocznik jest pozyskiwany w procesie syntezy amoniaku w formie białego, krystalicznego proszku. Jest rozpuszczalny w wodzie i alkoholach, bardzo szybko ulega hydrolizie. Środek ten ma bardzo szerokie zastosowanie w produktach kosmetycznych. Podobnie jak gliceryna i kwas hialuronowy ma zdolność wiązania wody w warstwie rogowej naskórki<sup>17</sup>. Właściwości mocznika w dużej mierze zależą od jego stężenia. W stężeniu 2-procentowym aktywuje podziały komórek warstwy ziarnistej skóry, działa

<sup>15</sup> Clarence R. Robbins, *Chemical and Physical Behavior of Human Hair* (Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2012), 105–120.

<sup>16</sup> <https://esent.pl/pl/p/Keratyna-hydrolizowana-30-ml/25>, Dostęp 15 maja 2016.

<sup>17</sup> *Nanotechnologia, kosmetyki, chemia supramolekularna*, red. Grzegorz Schroeder (Kostrzyn: Wydawnictwo Cursiva, 2010), 123–140.

silnie regeneracyjnie, na poziomie 5–10% pochłania wodę i ułatwia jej wiązanie przez keratynę. W roztworach o stężeniu ponad 10-procentowym wpływa na reces rogowacenia naskórka i działa łagodnie złuszcząco, ale już powyżej 40–50% powoduje rozrywanie wiązań w keratynie, co prowadzi do jej denaturacji, a następnie solubilizacji<sup>18</sup>. Mocznik nieznacznie zwiększając wilgotność szylkretu może przywrócić mu plastyczność, ułatwić usunięcie zniekształceń oraz pomóc w utrzymaniu równowagi wilgotnościowej.

Olaplex jest preparatem fryzjerskim stosowanym równolegle z zabiegami chemicznymi: ta dwuetapowa kuracja ma na celu przywrócenie prawidłowej struktury keratyny przez łączenie zerwanych wiązań disiarczkowych i budowę nowych. Jego aktywnym składnikiem jest bis-aminopropyl diglikolu dimaleinowego, czyli kompleks łańcuchów węglowych, wodorowych, azotowych oraz tlenowych<sup>19</sup>. Olaplex uwzględniono w badaniach jako produkt mogący wpłynąć na regenerację zdeintegrowanego szylkretu.

Jednym ze środków popularnie stosowanych w konserwacji jest Paraloid B-72, kopolimer metakrylanu etylu i akrylanu metylu. Rozpuszcza się w wybranych węglowodorach aromatycznych, estrach, ketononach, eterach, dając roztwory o niskiej lepkości. Mięknie w temperaturze 70–75°C, uplastycznia się w 145–150°C, a jej rozkład termiczny następuje w 250–300°C. Na tle innych żywic termoplastycznych Paraloid B-72 wyróżnia się bardzo wysoką odpornością na działanie promieni UV – nie żółknie i jest odporny na sieciowanie. Stosuje się go do otrzymania werniksów ochronnych, ale również do wypełnienia spękań i podklejania łusek<sup>20</sup>, co mogłoby być głównym kierunkiem zastosowania Paraloidu B-72 w konserwacji szylkretu. Poza tym daje możliwość utworzenia powłoki zabezpieczającej przed promieniami słonecznymi.

## Metodyka badań

Do badań przygotowano dwa typy próbek: fragmenty szylkretu w dobrym stanie zachowania, mające nieliczne zarysowania na powierzchni i miejscowe zmatowienia, oraz łuski żółwia wodnego *Trachemys scripta troostii* naturalnie złuszczone z karapaksu.

<sup>18</sup> *Nanotechnologia*, 133.

<sup>19</sup> Informacje zawarte na stronie producenta. <http://www.olaplex.com/>; <http://www.labmufin.com/2015/04/how-does-olaplex-hair-treatment-work>, Dostęp 15 maja 2016.

<sup>20</sup> Jerzy Ciabach, „Właściwości i zastosowanie Paraloidu B-72”, *Ochrona Zabytków* 35 (1982): 111–112.

Próbki suszono w temperaturze 60°C przez 48 godzin. Po tym działaniu znacznie spadła ich elastyczność – dotyczy to zwłaszcza łusek żółwia. Po ostudzeniu próbki pokryto obustronnie wybranymi produktami nanoszonymi miękkim pędzlem, to jest: olejem ze słodkich migdałów (nierafinowany, tłoczony na zimno, 100-procentowy), olejem arganowym (nierafinowany, tłoczony na zimno, 100-procentowy), olejem rycynowym (nierafinowany, 100-procentowy), olejem bursztynowym (100-procentowy), keratyną hydrolizowaną (100-procentowa), mocznikiem (5-procentowy wodny roztwór), Paraloidem B-72 (10-procentowy roztwór w ksylień). Produkt Olaplex zastosowano według zaleceń producenta. Próbki pokryto 10-procentowym roztworem wodnym Olaplex No. 1 i pozostawiono na 5 minut. Następnie powierzchnię przetarto wilgotną ściereczką – co miało zastąpić zalecane spłukanie – i naniesiono 100-procentowy roztwór Olaplex No. 2, którego nadmiar usunięto po upływie 10 minut. Próbki pozostawiono pod przykryciem na 72 godziny w celu nasycenia ich preparatami, a następnie powtórzono zabieg.

Po upływie kolejnych 72 godzin próbki podzielono na dwie grupy. Pierwszą grupę próbek, po usunięciu nadmiaru zastosowanych preparatów z ich powierzchni, umieszczono w komorze klimatycznej Vötsch VC 4033 i poddano działaniu zmiennych warunków przez sto cykli. Jeden cykl obejmuje przebywanie materiału przez dwie godziny w temperaturze 40°C i 0-procentowej wilgotności względnej oraz przez kolejne dwie godziny w tej samej temperaturze i wilgotności względnej podniesionej do 100%.

Materiał pozyskany ze skorupy żółwia poddano ocenie wizualnej i organoleptycznej, porównując próbki z obu grup w celu określenia zmian elastyczności oraz przemian powierzchniowych. Kolejne obserwacje przeprowadzono za pomocą mikroskopu stereoskopowego. Powierzchnię łusek oraz szylkretu analizowano pod kątem zmian, jakie zaszły po naniesieniu preparatów oraz po stu cyklach w komorze klimatycznej. Następnie wykonano przekroje próbek szylkretu: nasyconych oraz poddanych wpływom zmiennych warunków wilgotnościowych. Zbadano je pod skaningowym mikroskopem elektronowym Quanta 3D FEG<sup>21</sup>, oceniając stan powierzchni i zmiany będące efektem przeprowadzonych działań.

W celu ustalenia zmian powierzchniowych na próbkach z szylkretu oraz łuskach żółwia wykonano oznaczenie chropowatości ich powierzchni. Dla określenia tej wartości przeprowadzono obrazowanie z wykorzystaniem mi-

<sup>21</sup> Badania wykonano w Pracowni Analiz Instrumentalnych na Wydziale Chemii UMK w Toruniu, przeprowadziła je Anna Kmieciak.



kroskopu sił atomowych. Analizę próbek szylkretu nasyconego oraz nasyconego i poddanego działaniu zmiennych warunków klimatycznych wykonano mikroskopem sił atomowych ze skanującą sondą SPM produkcji Veeco (Digital Instrument). W skład systemu wchodzi: kontroler NanoScope IIIa i Quadrex, mikroskop MultiMode, skaner typu E z maksymalnym obszarem skanowania  $10 \times 10 \times 2,5$  [ $\mu\text{m}$ ]<sup>22</sup>. Natomiast do analizy łusek żółwia użyto Bio-Scope II firmy Veeco<sup>23</sup>.

Chropowatość powierzchni oznacza rozpoznawalne optycznie lub wyczuwalne mechanicznie nierówności rzeczywistej powierzchni przedmiotu o stosunkowo małych odstępach między wierzchołkami. Jej wielkość zależy od rodzaju materiału oraz jego obróbki<sup>24</sup>. W analizie porównawczej wykorzystano następujące parametry chropowatości<sup>25</sup>:

$R_q$  – stanowiącą średnią arytmetyczną wartość bezwzględnych odchyień profilu od linii średniej w przedziale odcinka elementarnego  $l$ :

$$R_a(l_c) = \frac{1}{l} \int_0^l |y(x)| dx \quad (1)$$

Parametr ten może być też wyrażony jako stosunek całkowitego pola powierzchni próbki do odpowiadającej jej powierzchni płaskiej o wymiarach  $L_x$  i  $L_y$ :

$$R_a = \frac{1}{L_x L_y} \int_0^{L_x} \int_0^{L_y} |f(x, y)| dx dy \quad (2)$$

kwadratową odchylenia profilu chropowatości ( $R_q$ ):

$$R_q = \left[ \frac{\sum_i (Z_i - Z_{\text{avg}})^2}{N} \right]^{0,5} \quad (3)$$

$Z_i$  – odległości tego punktu od średniego poziomu  $Z_{\text{avg}}$ .

<sup>22</sup> Badania wykonano w Pracowni Analiz Instrumentalnych na Wydziale Chemii UMK w Toruniu, przeprowadziła je dr Grażyna Szczepańska.

<sup>23</sup> Badania wykonano w Zakładzie Biofizyki i Fizyki Medycznej na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej UMK w Toruniu, przeprowadził je dr Janusz Strzelecki.

<sup>24</sup> Halina Karczmarek et al., „Badania polimerów z wykorzystaniem metody mikroskopii sił atomowych”, *Polimery* 47 (2002): 775–783, Dostęp 20 lutego 2017.

<sup>25</sup> Karczmarek et al., „Badania”, 775–783.

## Ocena wizualna i organoleptyczna

Ocenę organoleptyczną zmian materiału pozyskanego ze skorupy żółwia po poddaniu go oddziaływaniu zmiennych warunków klimatycznych przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Ocena wizualna i organoleptyczna zmian na łuskach żółwia wodnego po nasyceniu preparatami oraz po oddziaływaniu zmiennych warunków klimatycznych

Lp.	Preparat	Zmiany po nasyceniu	Zmiany po oddziaływaniu zmiennych warunków klimatycznych
1	2	3	4
1	–	łuska elastyczna, nie odkształca się przy próbie zgięcia, przy dużym nacisku ulega zniszczeniu	spadek elastyczności, przy nacisku odkształca się, następnie ulega zniszczeniu
2	olej migdałowy	wzrost elastyczności, nie odkształca się, ale przy dużym nacisku łamie się i pęka	spadek elastyczności
3	olej arganowy	bardzo duży wzrost elastyczności (największy z uzyskanych pod wpływem badanych olejów), przy bardzo dużym nacisku minimalne odkształcenie, nie ulega zniszczeniu, wzrost transparentności	niewielkie zmatowienie, przy bardzo dużym nacisku odkształcenie, łamie się, ale nie pęka
4	olej rycynowy	wzrost elastyczności, przy nacisku łamie się, ale nie pęka	wzrost transparentności, przy nacisku łamie się, nie pęka
5	olej bursztynowy	spadek elastyczności, przy nacisku rozwarstwa się i pęka, zmiana zabarwienia na jasnobrązowe	bardzo duży spadek elastyczności, próbka bardzo twarda, pęka przy nacisku, zmiany na powierzchni – rozwarstwienie w formie pęcherzyków
6	keratyna hydrolizowana	spadek elastyczności, przy nacisku łamie się i odkształca, ale nie pęka	zmatowienie, zabielenie, łuszczenie, przy nacisku łamie się i pęka

Cd. tab. 1



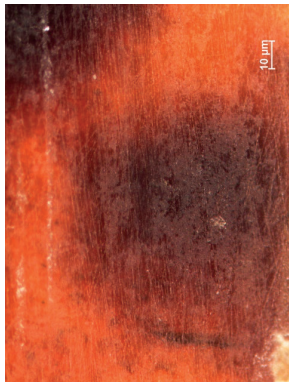
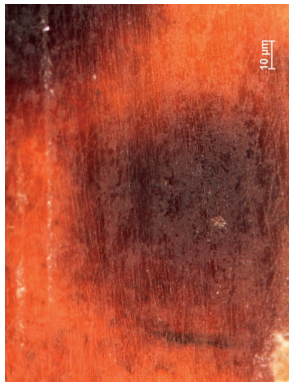
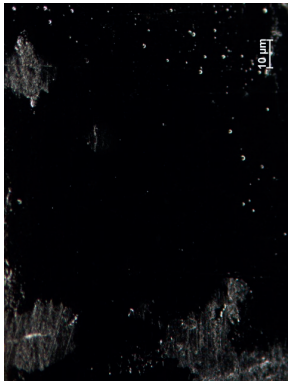
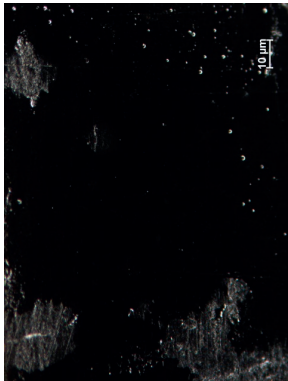
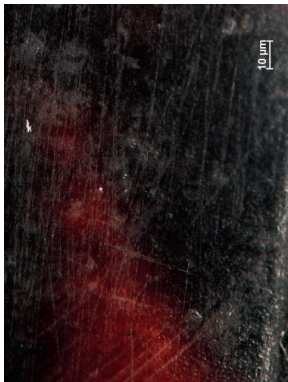
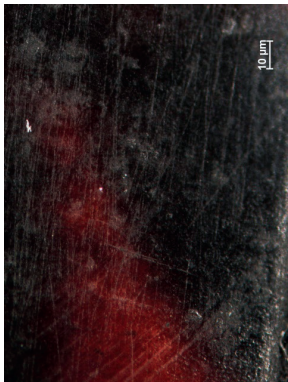
1	2	3	4
7	mocznik	spadek elastyczności, przy nacisku ulega zniszczeniu	bardzo duży spadek elastyczności, pogłębienie zmian powierzchniowych, przy nacisku kruszy się
8	Olaplex	bardzo duży wzrost elastyczności, przy nacisku łamie się, ale nie odkształca, nie pęka, lekkie zmatowienie powierzchni	nieznaczny spadek elastyczności, pęka przy dużym nacisku, pogłębienie zmatowienia powierzchni
9	Paraloid B-72	bardzo duży spadek elastyczności, przy nacisku pęka	łuszczenie, zmatowienie, łamie się, odkształca i pęka

Największy wzrost elastyczności łusek żółwia odnotowano po zastosowaniu preparatu Olaplex, którego działanie utrzymuje się mimo wpływu zmiennych warunków wilgotnościowych. Wszystkie naturalne oleje roślinne spowodowały wzrost elastyczności, który w niewielkim stopniu obniżył się po stu cyklach przechowywania w komorze klimatycznej. Pozostałe preparaty, tj. olej bursztynowy, mocznik, hydrolizowana keratyna, Paraloid B-72, spowodowały zdecydowany spadek elastyczności, pogłębiający się po przeprowadzeniu badań. Zmian powierzchniowych takich jak matowienie i łuszczenie nie zaobserwowano tylko przy udziale olejów migdałowego i rybnego. Nieznaczne zmiany w wyglądzie łuski zaszły po zastosowaniu oleju arganowego.

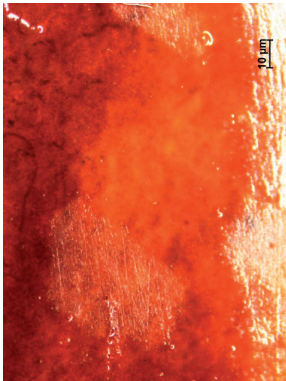
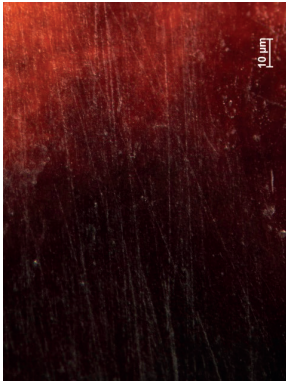
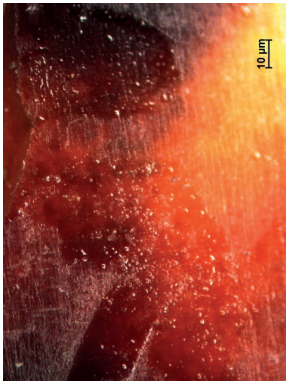

### Analiza mikroskopowa

Obserwacje mikroskopowe próbek szylkretu oraz łusek nasyconych i poddanych działaniu zmiennych warunków klimatycznych zamieszczono w tabelach 2 i 3.

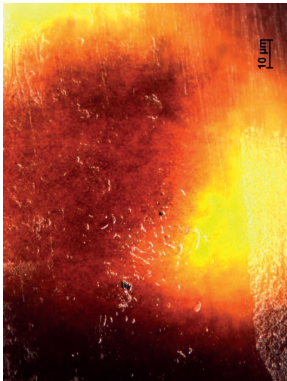
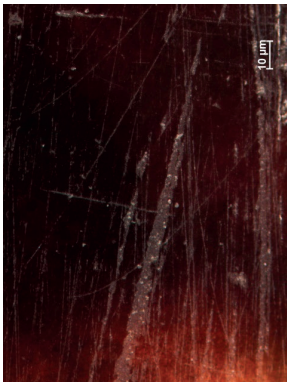
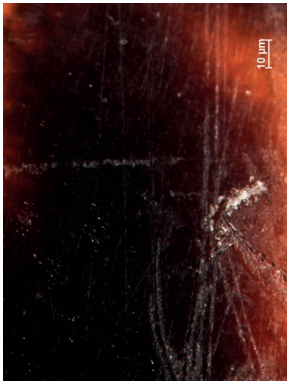

Tabela 2. Analiza mikroskopowa zmian szylkretu po nasyceniu preparatami oraz po oddziaływaniu zmiennych warunków klimatycznych

Lp.	Preparat	Zmiany na powierzchni po nasyceniu		Zmiany na powierzchni po oddziaływaniu zmiennych warunków klimatycznych	
1	2	3	4	5	6
1	-	<p>nierównomiernie zmatowiona, z licznymi zarysowaniami</p> 		<p>powiększenie się obszarów występowania zmatowień, dezintegracja szylkretu w rysach, miejscowe rozwarstwienia</p> 	
2	olej migdałowy	<p>powierzchnia nasyczona, część defektów nieobserwowalna</p> 		<p>defekty obserwowalne, brak dezintegracji materiału</p> 	


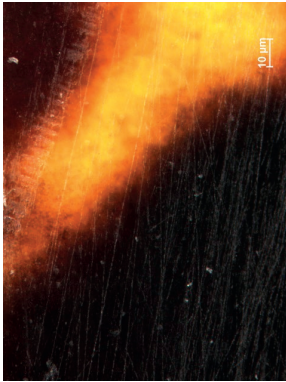
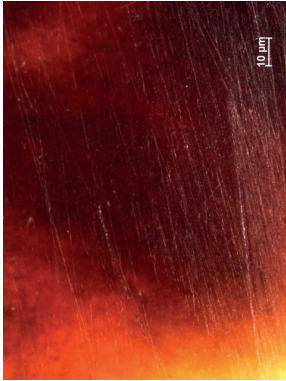
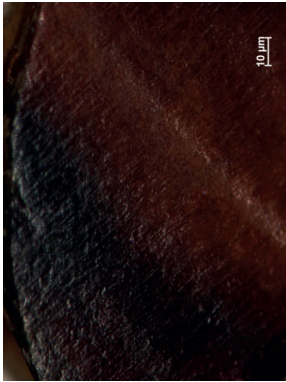
Cd. tab. 2

1	2	3	4	5	6
3	olej arganowy	powierzchnia nasyczona, część defektów nieobserwowalna		defekty obserwowalne, brak dezintegracji materiału	
4	olej rycynowy	powierzchnia nasyczona, część defektów nieobserwowalna		defekty obserwowalne, brak dezintegracji materiału	

Cd. tab. 2

1	2	3	4	5	6
5	olej burszty- nowy	powierzchnia dobrze nasycona, część defektów nieobserwowalna		powierzchnia matowa, dezintegracja szylkreu w rysach, mikroodpryski	
6	keratyna hydrolizowana	powierzchnia dobrze nasycona, część defektów nieobserwowalna		powierzchnia matowa, mikroodpryski	

Cd. tab. 2

1	2	3	4	5	6
7	<p>mocznik</p>	<p>powierzchnia matowa, obserwowalne rysy</p>		<p>powierzchnia matowa, mikroodpryski</p>	
8	<p>Olaplex</p>	<p>powierzchnia dobrze nasycona, część defektów nieobserwowalna</p>		<p>powierzchnia matowa, charakterystyczna morfologia powierzchni, nadbudowa na zniszczonej strukturze</p>	

Cd. tab. 2

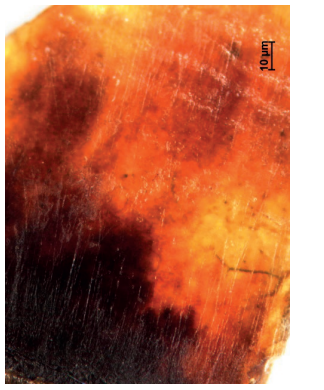


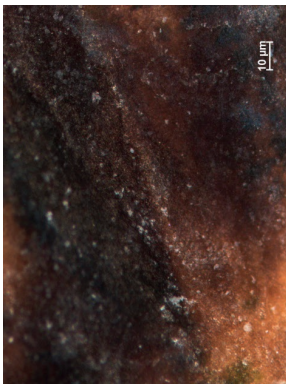
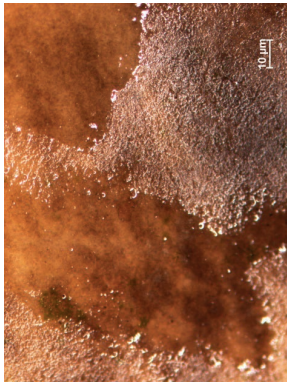
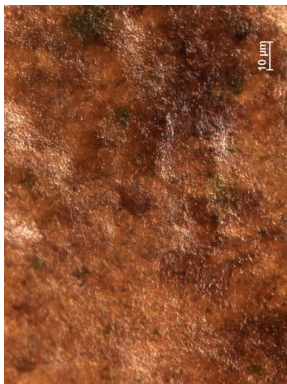
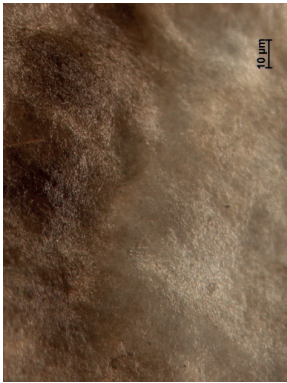
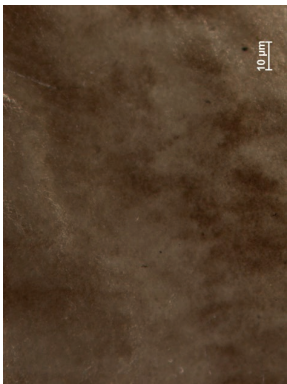

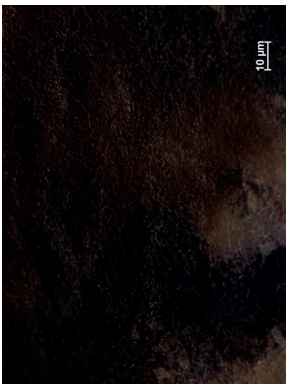
1	2	3	4	5	6
9	Paraloid B-72	powierzchnia dobrze nasycona, część defektów nieobserwowalna		powierzchnia matowa, mikroodpryski	






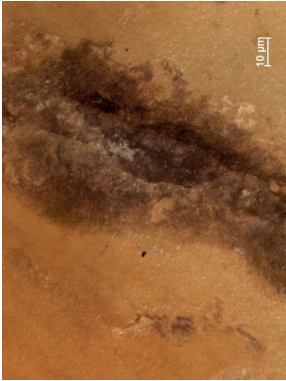
Tabela 3. Analiza mikroskopowa zmian na łuskach żółwia po nasyceniu preparatami oraz oddziaływaniu zmiennych warunków klimatycznych matycznych

Lp.	Preparat	Zmiany na powierzchni po nasyceniu			Zmiany na powierzchni po oddziaływaniu zmiennych warunków klimatycznych		
		3	4	5	6	5	6
1	-	równomierna		wzrost znatowienia, mikroodpryski			
2	olej migdałowy	nierównomierne nasycenie		dobrze równomierne nasycenie, brak dezintegracji			

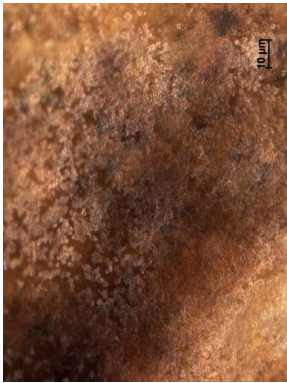
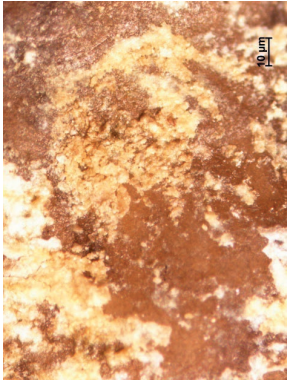
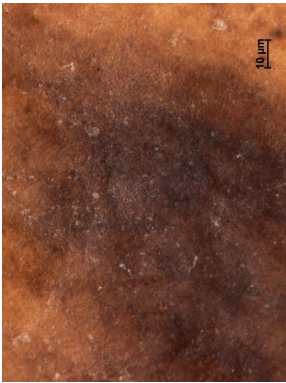

Cd. tab. 3

1	2	3	4	5	6
3	olej arganowy	równomierne nasycenie		dobrze równomierne nasycenie, brak dezintegracji	
4	olej rycynowy	równomierne nasycenie, połysk		dobrze równomierne nasycenie, zmniejszenie się połysku, brak dezintegracji	

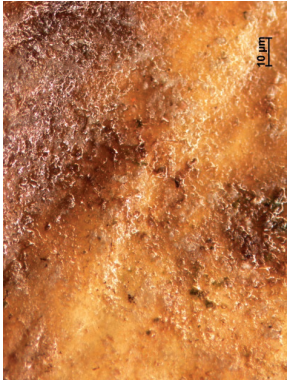
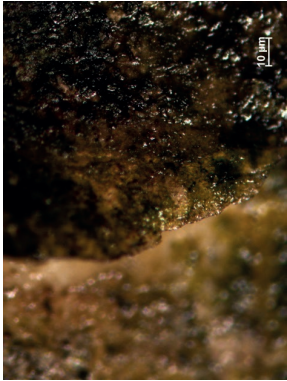
Cd. tab. 3

1	2	3	4	5	6
5	olej bursztynowy	równomierne nasycenie, połysk		powierzchnia matowa, odspojenia i złuszczenia	
6	keratyna hydrolizowana	równomierne nasycenie, połysk, obserwowane dendryczne struktury		powierzchnia matowa, dendryty zanikły, brak dezintegracji	

Cd. tab. 3

1	2	3	4	5	6
7	mocznik	zmatowienie powierzchni, wżery	 20 μm	powierzchnia matowa, głębokie wżery, łuszczenie się	 20 μm
8	Oleplex	powierzchnia matowa, wyraźne zmniejszenie chropowatości	 20 μm	powierzchnia matowa, wyraźne zmniejszenie chropowatości	 20 μm

Cd. tab. 3

1	2	3	4	5	6
9	Paraloid B-72	równomierne nasycenie, polysk		spękania, odspojenia	

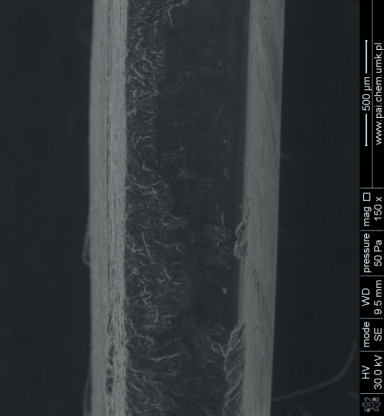
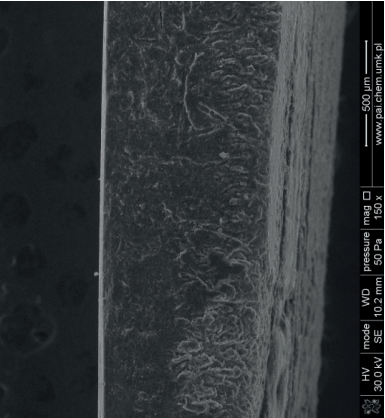
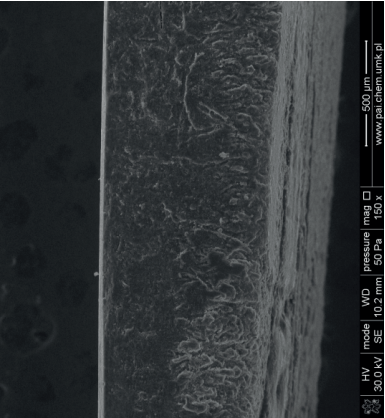
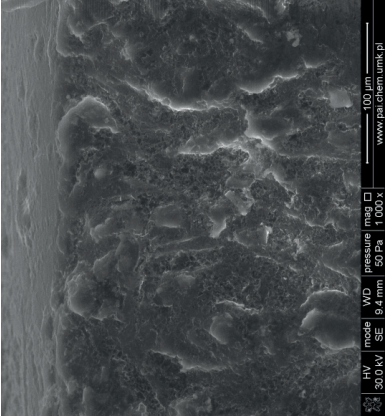
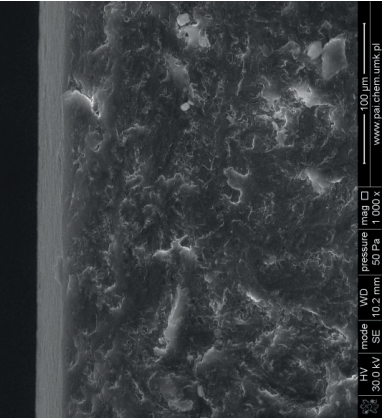
Naturalne oleje roślinne dobrze nasycają powierzchnię szylkretu, co wyraźnie poprawiło jej kondycję, między innymi wpływając na zmniejszenie obserwowalności defektów. Początki dezintegracji powierzchni odnotowano na próbkach zabezpieczonych olejem bursztynowym, mocznikiem oraz lakierem na bazie Paraloidu B-72. Na łuskach żółwia najlepszy efekt wygładzenia powierzchni zaobserwowano po zastosowaniu olejów: migdałowego, argantowego, rycynowego i bursztynowego, keratyny hydrolizowanej oraz preparatu Olaplex. Obniżenie elastyczności, objawiające się łuszczeniem i/lub pękaniem, wykazał materiał nasycony mocznikiem oraz Paraloidem B-72. Najbardziej szkodliwie oddziałał na keratynę mocznik, który doprowadził do powstania głębokich wżerów.

Na mikrofotografiach próbek impregnowanych preparatem Olaplex widoczna jest ich charakterystyczna struktura. Morfologia powierzchni wskazuje na nadbudowę na badanym materiale aktywnych składników preparatu. Powierzchnia uległa zmatowieniu, zmniejszyła się jej chropowatość, a rysy i pęknięcia zostały wypełnione.

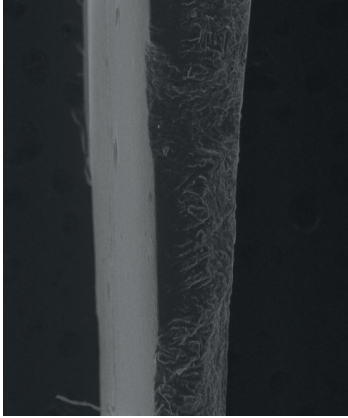
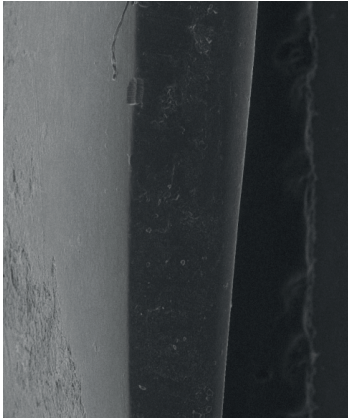
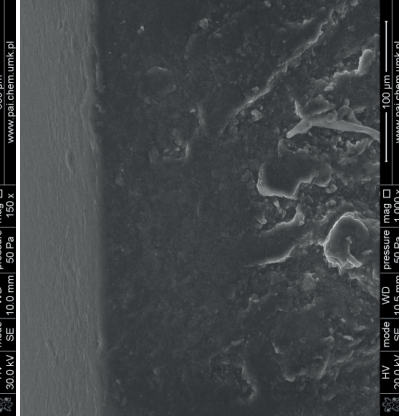
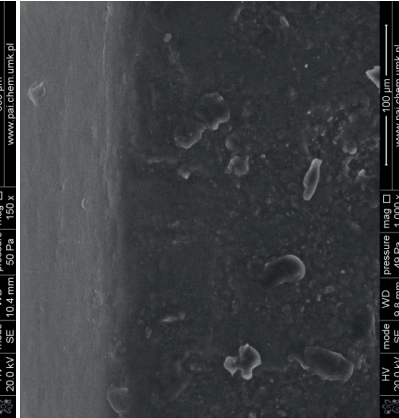
#### Analiza techniką skaningowej mikroskopii elektronowej

Ocenę zmian na przekrojach próbek szylkretu po naniesieniu preparatów oraz po działaniu zmiennych warunków klimatycznych analizowanych przy użyciu mikroskopu elektronowego Quanta 3D FEG zamieszczono w tabeli 4.

Tabela 4. Analiza techniką skaningowej mikroskopii elektronowej zmian na przekrojach próbek szylkretu po nasyceniu preparatami oraz po oddziaływaniu zmiennych warunków klimatycznych

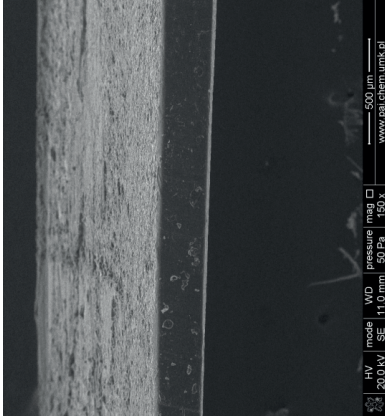
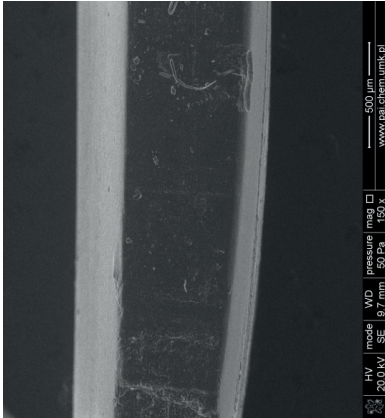
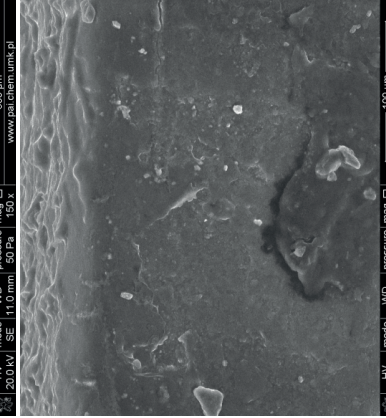
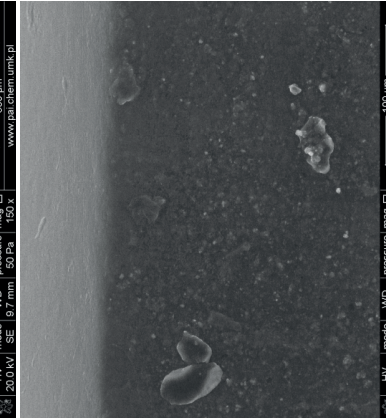
Lp.	Preparat	Zmiany po nasyceniu			Zmiany po oddziaływaniu zmiennych warunków klimatycznych		
		3	4	5	6		
1	-						

Cd. tab. 4

1	2	powierzchnia wyraźnie wygładzona, znacznie spłycone bruzdy, brak odróżniającej się warstwy paratu	4	5	6
2	olej migdałowy	powierzchnia wyraźnie wygładzona, znacznie spłycone bruzdy, brak odróżniającej się warstwy paratu		nieznaczne lokalne pogłębienie bruzd na powierzchni	
					



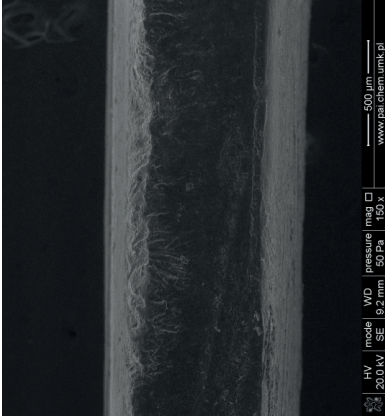
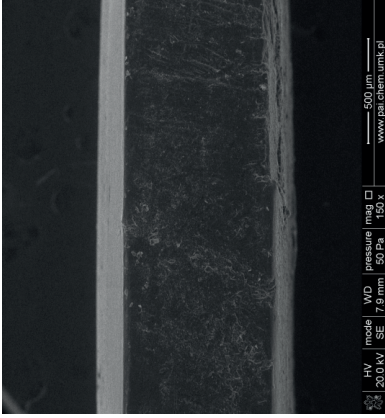
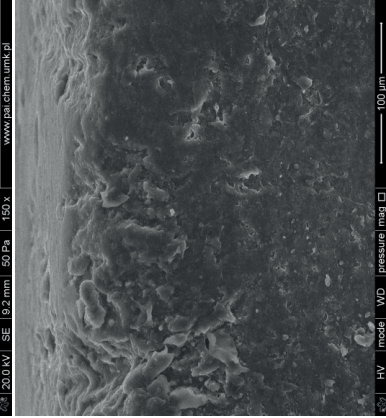
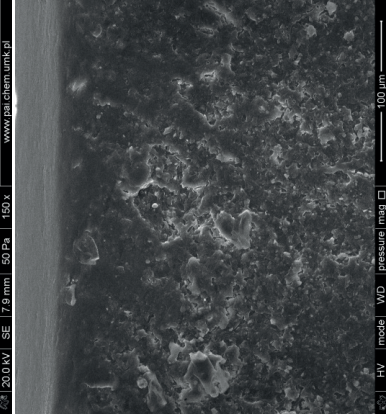
Cd. tab. 4

1	2	3	4	5	6
3	olej organowy	wyraźnie widoczna warstwa prepa- ratu pokrywająca równomiernie całą powierzchnię		powierzchnia gładka, miejscowo i bardzo płytkie bruzdy, brak odróżniającej się warstwy preparatu	
					

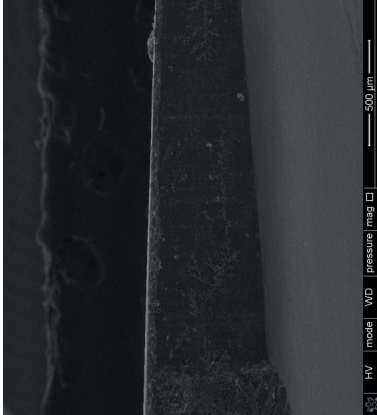
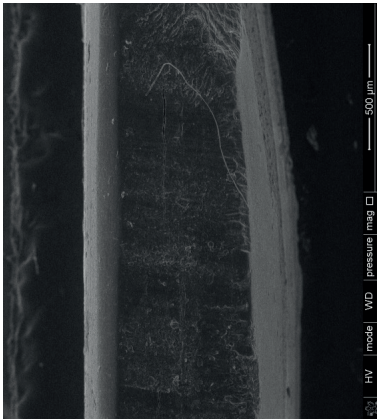
Cd. tab. 4

1		2		6
4	olej rycynowy	3	powierzchnia wyglądzona, miejscowo niewielkie i bardzo płytkie bruzdy, brak odróżniającej się warstwy preparatu	4
			powierzchnia gładka, bardzo płytkie bruzdy	5

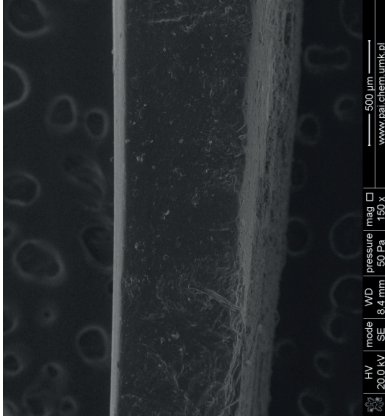
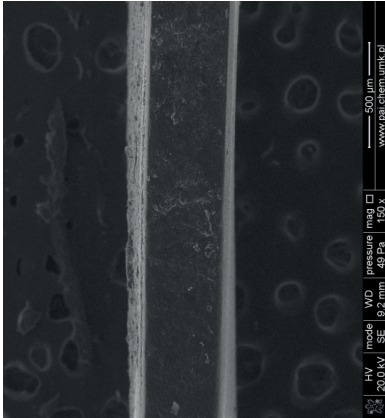
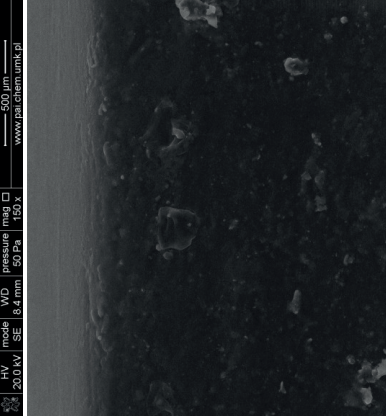
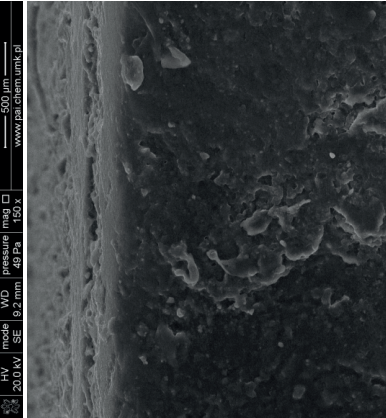
Cd. tab. 4

1	2	3	4	5	6
5	olej bursz- tynowy	powierzchnia nieznacznie wygladzona, bruzdy splycone, preparat pokrywający próbkę widoczny w małym stopniu		powierzchnia bez zmian, brak odróżniającej się warstwy preparatu	
					

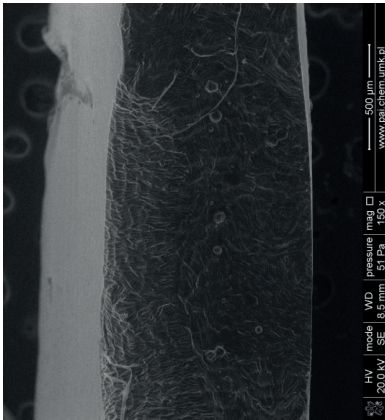
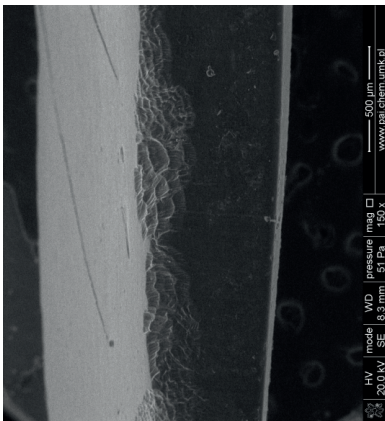
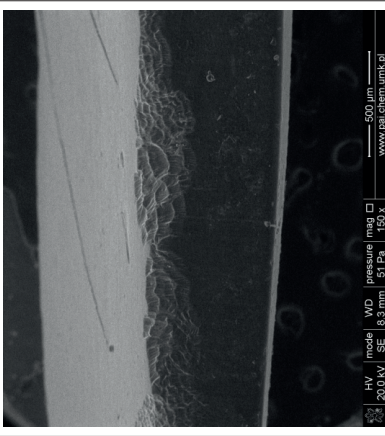
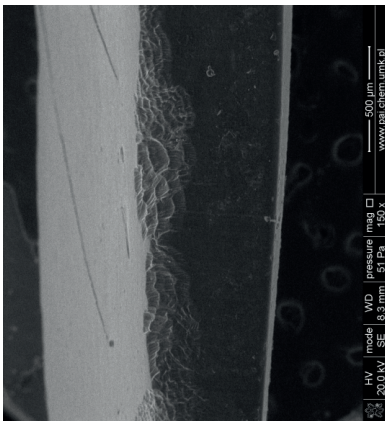
Cd. tab. 4

1			4	5	6
6	keratyna hydrolizowana	powierzchnia znacznie wygładzona, miejscowo niewielkie bruzdy, widoczne pozostałości preparatu	bruzdy pogłębione, na przełamie widoczna szcze- lina – spękanie, brak odróżnia- jącej się warstwy preparatu		

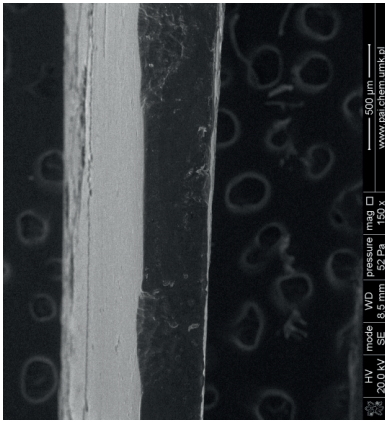
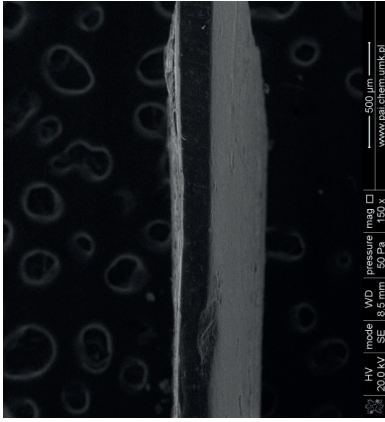
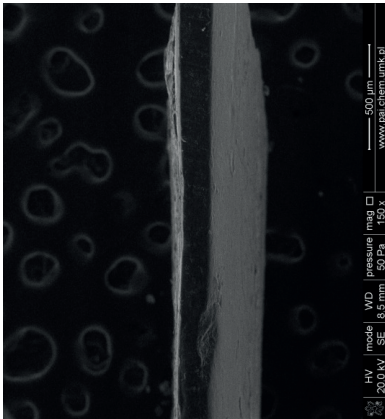
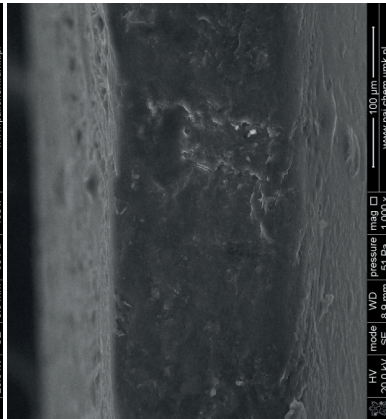
Cd. tab. 4

1	2	3	4	5	6
7	mocznik	powierzchnia w całości pokryta bruzdami, brak odróżniającej się warstwy preparatu	 <p>Technical data: HV 20.0 kV, mode SE, WD 8.4 mm, pressure 50 Pa, mag 150x, 500 µm scale bar, www.pal.ciem.umk.pl</p>	zdecydowane pogłębienie bruzd, odspoje- nia, łuszczenie	 <p>Technical data: HV 20.0 kV, mode SE, WD 9.2 mm, pressure 40 Pa, mag 150x, 500 µm scale bar, www.pal.ciem.umk.pl</p>
			 <p>Technical data: HV 20.0 kV, mode SE, WD 8.4 mm, pressure 50 Pa, mag 150x, 500 µm scale bar, www.pal.ciem.umk.pl</p>		 <p>Technical data: HV 20.0 kV, mode SE, WD 9.9 mm, pressure 50 Pa, mag 150x, 100 µm scale bar, www.pal.ciem.umk.pl</p>

Cd. tab. 4

1	2	3	4	5	6
	8 Olaplex	<p>powierzchnia wyraźnie wygładzona, brak odróżniającej się warstwy preparatu, odmienna od innych próbek faktura przelamu – przeorganizowanie struktury</p>		<p>powierzchnia gładka, punkto-rakterystyczna faktura przelamu nieznacznie spłycona</p>	
					

Cd. tab. 4

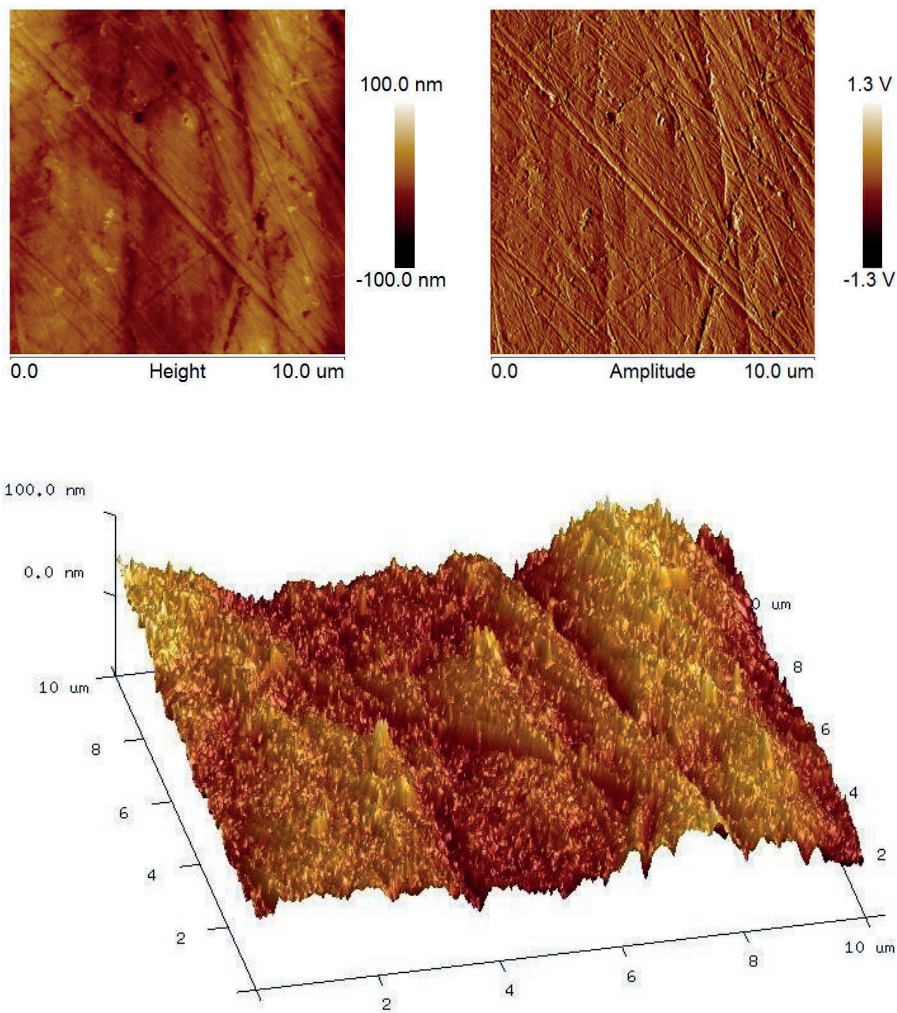
1	2	3	4	5	6
9	Paralobid B-72	powierzchnia i przelam wygladzone, brak odrozniajacej sie warstwy preparatu	 	powierzchnia wyraźnie chropowata, widoczne łuski odspojonego preparatu	 

Obrazowanie skaningowym mikroskopem elektronowym umożliwiło analizę powłoki ochronnej utworzonej przez preparaty na powierzchni próbek oraz ich wpływu na strukturę (tabela 4). Olej arganowy jako jedy-ny uformował widoczną, odróżniającą się od szylkretu chropowatą warstwę równomiernie pokrywającą całą powierzchnię, która jednak nie zachowała się po działaniu komory klimatycznej. Przy zastosowaniu oleju bursztynowego i keratyny hydrolizowanej zaobserwowano na próbkach nieznaczne ilości preparatu. Paraloid B-72 pod wpływem zmiennych warunków wilgotnościowych odspoił się od szylkretu budując powłokę z łusek. Na przełamie płytki szylkretowej pokrytej środkiem Olaplex pojawiły się wyraźne zmiany strukturalne, tworzące charakterystyczną fakturę utrzymującą się również po próbach klimatycznych. Największe wygładzenie powierzchni odnotowano na próbkach pokrytych naturalnymi olejami roślinnymi.

### Mikroskopia sił atomowych

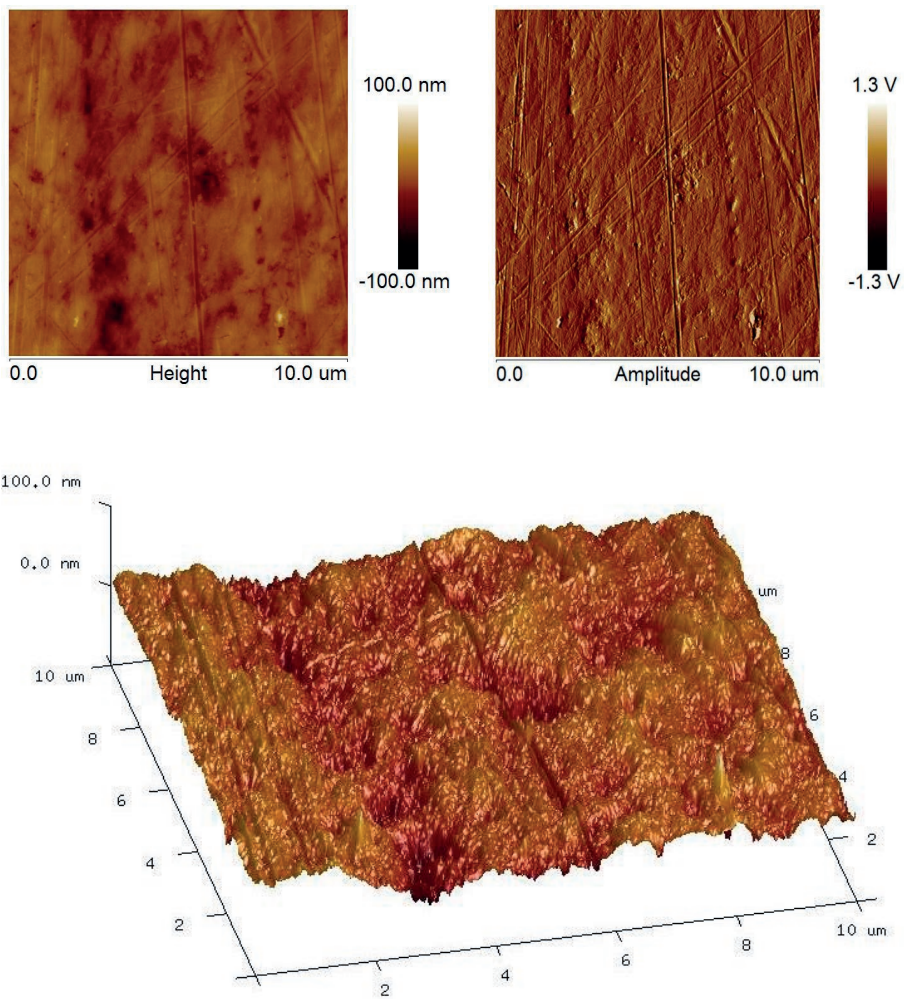
Zmiany chropowatości powierzchni zarejestrowano na rysunkach 1–5 oraz w tabeli 5.



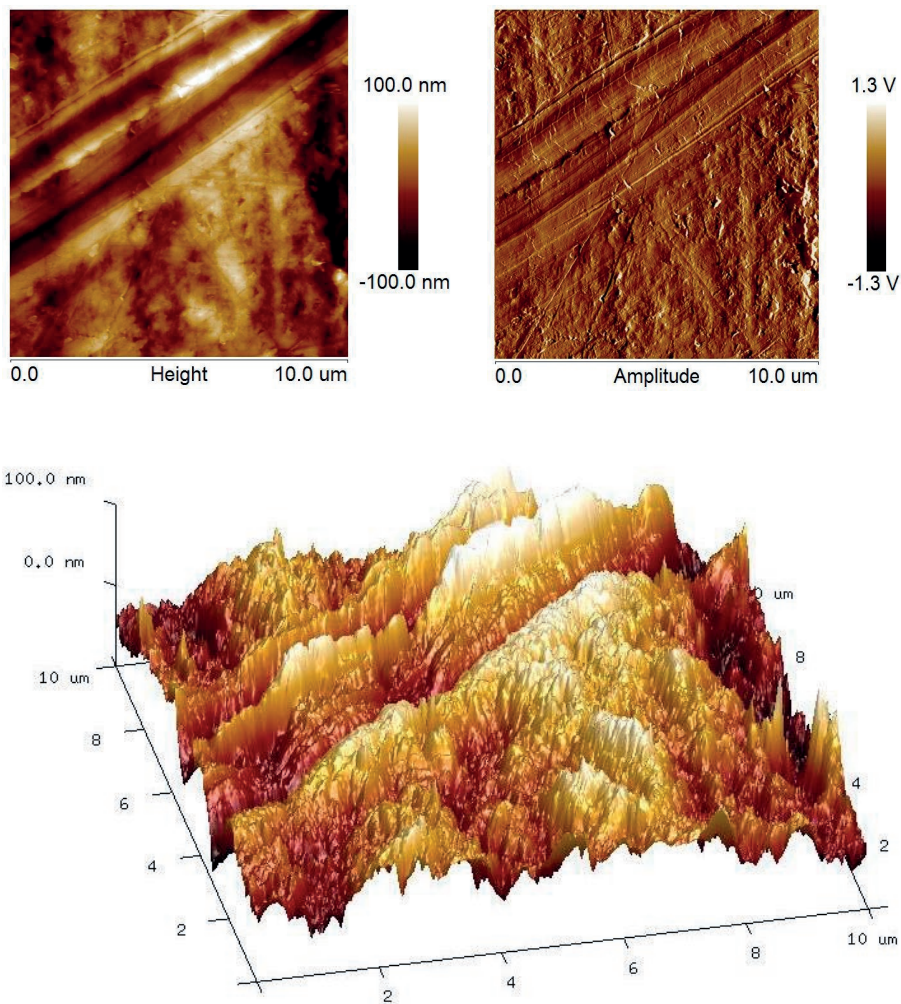


Rys. 1. Obrazowanie AFM wzorca szylkretu. Rys. Grażyna Szczepańska

[414]

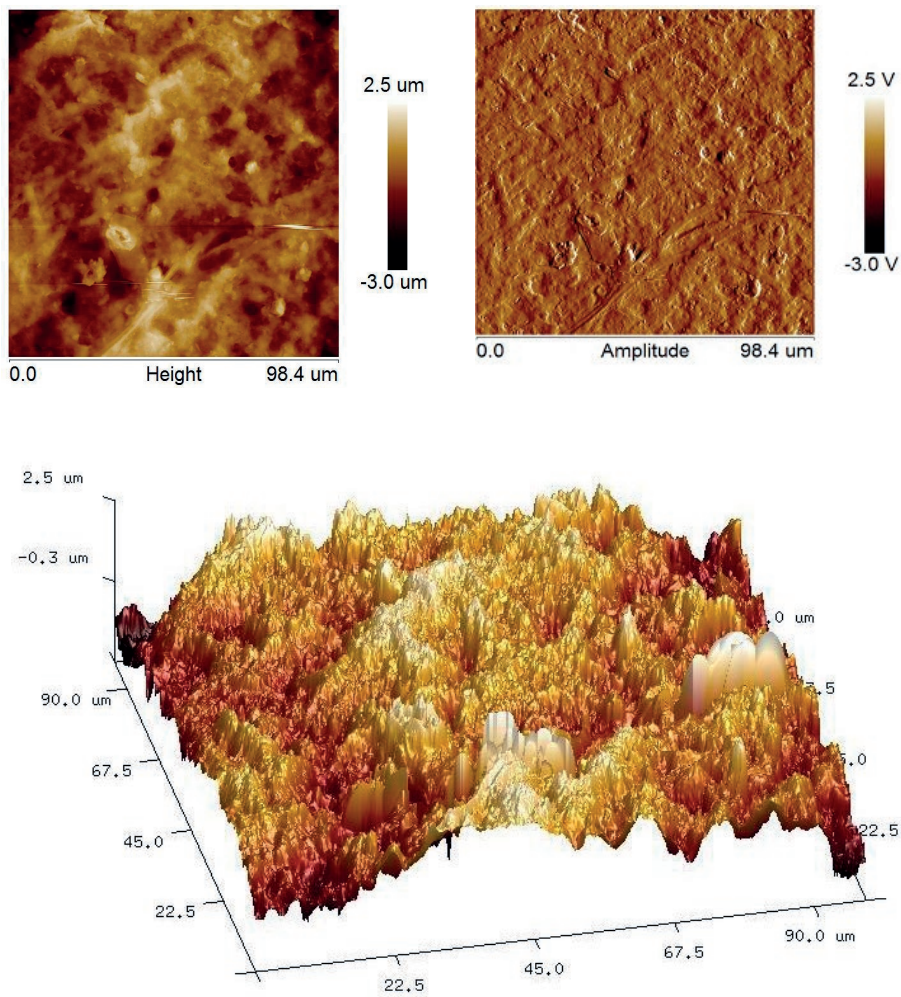


Rys. 2. Obrazowanie AFM szylkretu impregnowanego olejem migdałowym. Rys. Grażyna Szczepańska

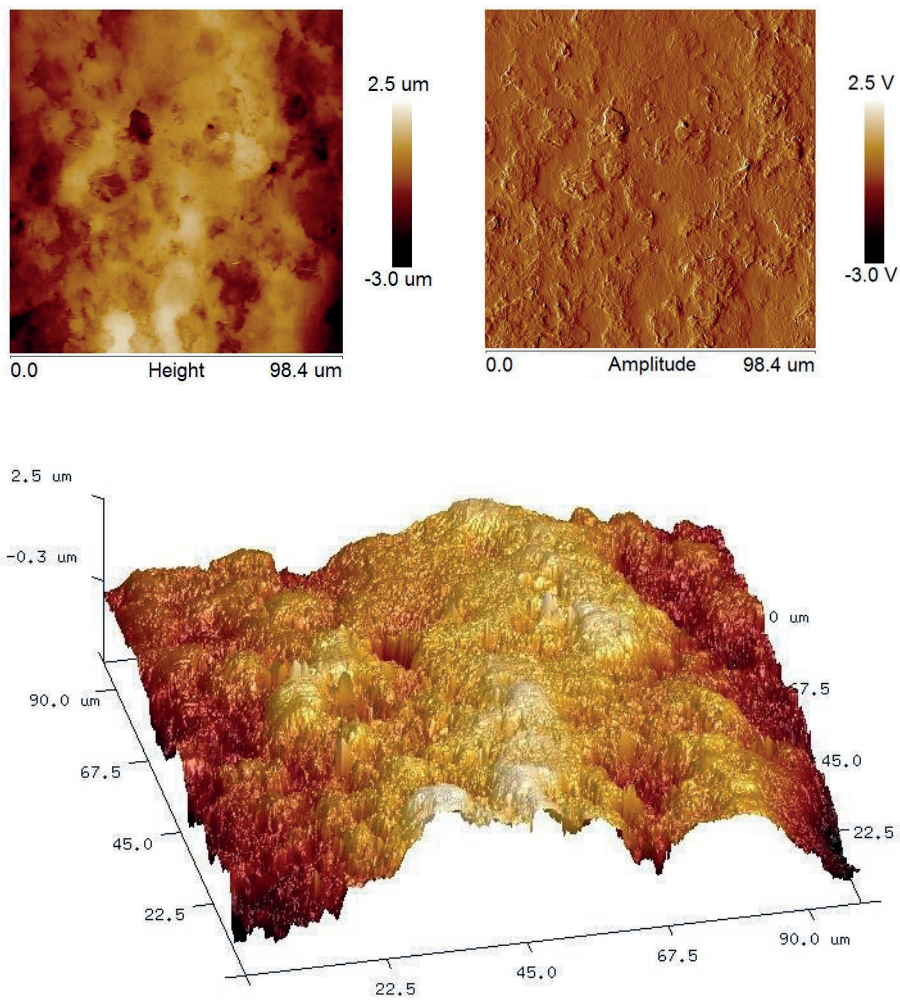


Rys. 3. Obrazowanie AFM szylkretu impregnowanego olejem arganowym. Rys. Grażyna Szczepańska

[416]



Rys. 4. Obrazowanie AFM wzorca łuski żółwia. Rys. Janusz Strzelecki



Rys. 5. Obrazowanie AFM łuski żółwia impregnowanej olejem migdałowym. Rys. Janusz Strzelecki

Za pomocą programu NanoScope Analysis obliczono wartości parametrów chropowatości średniej arytmetycznej  $R_a$  i kwadratowej  $R_q$ . Wyniki przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5. Chropowatość próbek z szylkretu i łusek żółwia wodnego

Lp.	Próbka / preparat	Chropowatość					
		$R_q$			$R_a$		
		rozmiar skanu			rozmiar skanu		
		10 $\mu\text{m}$	5 $\mu\text{m}$	1 $\mu\text{m}$	10 $\mu\text{m}$	5 $\mu\text{m}$	1 $\mu\text{m}$
1	szylkret	18,1 nm	11,8 nm	8,74 nm	13,3 nm	8,95 nm	6,91 nm
2	szylkret / olej migdałowy	14,6 nm	8,98 nm	7,13 nm	11,2 nm	7,11 nm	6,0 nm
3	szylkret / olej arganowy	40,7 nm	30,1 nm	13,3 nm	31,0 nm	23,1 nm	11,1 nm
		rozmiar skanu			rozmiar skanu		
		100 $\mu\text{m}$	50 $\mu\text{m}$		100 $\mu\text{m}$	50 $\mu\text{m}$	
4	łuska żółwia	797 nm	463 nm		626 nm	367 nm	
5	łuska żółwia / olej migdałowy	855 nm	406 nm		671 nm	305 nm	

Kilka pierwszych przeprowadzonych analiz i oznaczeń chropowatości powierzchni próbek dało duży rozrzut wyników, które nie odzwierciedlały rzeczywistego stanu. Powodem tego były mały obszar skanowania przy dużym zróżnicowaniu powierzchni oraz brak powtarzalności badania obszaru przed nasyceniem, po tym zabiegu oraz po wywarciu wpływu przez zmienne warunki klimatyczne. Z tych względów zaniechano dalszych oznaczeń z wykorzystaniem tej metody badawczej.

## Podsumowanie

Najlepszym działaniem zabezpieczającym szylkret oraz łuski żółwia wykazały się oleje roślinne: migdałowy, arganowy i rycynowy. Dobrze impregnują powierzchnię, przy czym część jej defektów, takich jak zarysowania, zmatowienia, staje się nieobserwowalna, powodując wzrost nasycenia barwnego i transparentności tych materiałów. Korzystnie wpływają również na wzrost elastyczności keratyny. Wymienione efekty utrzymują się po przeprowadzeniu prób klimatycznych. Na szczególną uwagę w tej grupie preparatów zasługuje olej arganowy, który dodatkowo utworzył na szylkrecie równomierną powłokę ochronną, widoczną dopiero przy obrazowaniu SEM.

Analiza SEM przełamu płytki szylkretowej poddanej działaniu preparatu Olaplex wykazała przebudowę struktury tego materiału. Olaplex w największym stopniu zwiększył elastyczność szylkretu, ponadto może pozytywnie wpływać na bardzo zniszczoną keratynę, regenerując ją.

Pozostałe badane produkty przyczyniły się w różnym stopniu do spadku elastyczności próbek, nie spełniają więc oczekiwań stawianych preparatom zabezpieczającym. Zastosowanie niektórych z nich może być jednak uzasadnione przy wystąpieniu innych, specyficznych form zniszczeń obiektów zabytkowych wykonanych z szylkretu. Paraloid B-72 może skutecznie podklejać rozwarstwienia. Olej bursztynowy daje możliwość wzmocnienia barwy elementów, które pod wpływem czynników niszczących uległy zabieleniom i utraciły charakterystyczną żółcistobrązową barwę. Mocznik, dzięki swojej zdolności wiązania cząsteczek wody, może mógłby być wykorzystywany do przywrócenia równowagi wilgotnościowej obiektów szczególnie przesuszonych i zdeformowanych, lecz potwierdzenie jego skuteczności w tym zakresie wymagałoby dalszych badań.

## Konserwacja skorupy żółwia szylkretowego

Dobre rezultaty w zabezpieczaniu szylkretu, jakie osiągnięto dzięki olejom pochodzenia roślinnego, skłoniły do zastosowania tego rozwiązania w pracach konserwatorskich przy karapaksie szylkretowego żółwia należącego do zbiorów Wydziału Biologii i Ochrony Środowiska UMK w Toruniu. Awers puklerza żółwia był pokryty grubą powłoką pożółkłego lakieru akrylowego (**fot. 1: A**), zacieki lakieru znalazły się również na jego spodniej stronie.



A



B

Fot. 1. Wydział Biologii i Ochrony Środowiska UMK w Toruniu. Karapaks żółwia szylkretowego. Fot. Alina Tomaszewska-Szewczyk

A – stan przed konserwacją; B – stan po konserwacji



W zagłębieniach między tarczkami zalegały zabrudzenia. Pod wpływem działania czynników mechanicznych powstały spękania i złuszczenia.

Należało zdjąć nieestetyczną powłokę z karapaksu, podkleić rozwarstwienia oraz zabezpieczyć powierzchnię obiektu. Pierwszym etapem prac było usunięcie lakieru wraz z zanieczyszczeniami, zalegającymi głównie w szczelinach między tarczkami. Zastosowano do tego rozpuszczalniki organiczne. Początkowo grubą powłokę zmywano acetonem, natomiast w kontakcie z karapaksem używano już tylko toluenu oraz ksylenu. Takie postępowanie miało na celu niedopuszczenie do nadmiernego przesuszenia keratyny, które prowadziłyby do utraty elastyczności materiału. W trakcie oczyszczania obiekt regularnie obserwowano w świetle UV, co umożliwiło całkowite usunięcie pozostałości lakieru. Wszelkie spękania i odspojenia wypełniono metodą iniekcji 10-procentowym roztworem Paraloidu B-72 w ksylenie. Do zabezpieczenia powierzchni skorupy wytypowano olej arganowy. Przed nałożeniem olej podgrzano w kąpeli wodnej do temperatury około 35°C, następnie pokryto nim awers karapaksu używając miękkiego pędzla. Zabieg powtórzono po dwóch dobach. Nadmiar oleju usunięto bawełnianą tkaniną.

Przeprowadzone zabiegi przyniosły zadowalający efekt. Powierzchnia eksponatu jest jednolita, o lekkim, naturalnym połysku (fot. 1: B).

## Bibliografia

- Ciabach, Jerzy. „Właściwości i zastosowanie Paraloidu B-72”. *Ochrona Zabytków* 35 (1982): 111–112.
- Combs, Gerald F., Jr. *The Vitamins. Fundamental Aspect in Nutrition and Health*. London: Academic Press, 2012.
- Cronyn, Janet M. *The Elements of Archeological Conservation*. London: Routledge, 2001.
- Hilali, Miloudi, Zoubida Charrouf, Abd E. A. Soulhi, Larbi Hachimi, i Dominique Guillaume. “Influence of Origin and Extraction Method on Argan Oil Physico-Chemical Characteristics and Composition”. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53 (2005): 2081–2087. DOI 10.1021/jf040290t.
- Karczmarek, Halina, Ryszard Czajka, Marek Nowicki, i Dagmara Ołdak. „Badania polimerów z wykorzystaniem metody mikroskopii sił atomowych”. *Polimery* 47 (2002): 775–783. Dostęp 20 lutego 2017.
- Lorencini, Márcio, Carla A. Brohem, Gustavo C. Dieamant, Nilson I. T. Zanchin, i Howard I. Maibach. “Active Ingredients Against Human Epidermal Aging”. *Ageing Research Reviews* 15 (2014): 100–115. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arr.2014.03.002>.

- Manca, Maria L., Pietro Matricardi, Claudia Cencetti, Josè E. Peris, Virginia Melis, Claudia Carbone, Elvira Escribano, Marco Zaru, Anna M. Fadda, i Maria Manconi. "Combination of Argan Oil and Phospholipids for the Development of Aneffective Liposome-Like Formulation Able to Improve Skin Hydration and Allantoin Dermal Delivery". *International Journal of Pharmaceutics* 505 (2016): 204–211. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijpharm.2016.04.008>.
- Mandalari, Giuseppina, Antonio Tomaino, Teresita Arcoraci, Maria Martorana, Vincenzo Lo Turco, Francesco Cacciola, Gillian T. Rich, Carlo Bisignano, Antonella Saija, Paola Dugo, Kathryn L. Cross, Mary L. Parker, Keith W. Waldron, i Martin S. J. Wickham. „Characterization of Polyphenols, Lipids and Dietary Fibre from Almond Skins (*Amygdalus communis* L.)”. *Journal of Food Composition and Analysis* 23, no. 2 (2010): 166–174. DOI: 10.1016/j.jfca.2009.08.015.
- Nangbes, Jacobs G., Barnabas J. Nvau, Wufem M. Buba, i Adamu N. Zukdimma. "Extraction and Characterization of Castor (*Ricinus Communis*) Seed Oil". *The International Journal of Engineering and Science* 2, no. 9 (2013): 105–109. [theijes.com/papers/v2-i9/Part.3/P029301050109.pdf](http://theijes.com/papers/v2-i9/Part.3/P029301050109.pdf). Dostęp 20 lutego 2017.
- Nanotechnologia, kosmetyki, chemia supramolekularna*, red. Grzegorz Schroeder. Kostrzyń: Wydawnictwo Cursiva, 2010.
- Plenderleith, H[arold] J. *The Conservation of Antiquities and Works of Art. Treatment, Repair, and Restoration*. London: Oxford University Press, 1962.
- Podgórski, Andrzej, Alina Tomaszewska-Szewczyk. „Szylkret, bioorganiczny materiał w rzemiośle artystycznym – zagrożenia z zakresu materiałoznawstwa, technologii i stosowanych technik dekoracyjnych oraz niszczenia”. *Acta Universitatis Nicolai Copernici, Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo* 46 (2015): 449–470. DOI: [http://dx.doi.org/10.12775/AUNC\\_ZiK.2015.018](http://dx.doi.org/10.12775/AUNC_ZiK.2015.018).
- Ramos-e-Silva, Marcia, Livia R. Celem, Stella Ramos-e-Silva, i Ana Paula Fucci-da-Costa. "Anti-Aging Cosmetics: Facts and Controversies". *Clinics in Dermatology* 31 (2013): 750–758. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clindermatol.2013.05.015>.
- Robbins, Clarence R. *Chemical and Physical Behavior of Human Hair*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2012.
- Ślesieński, Władysław. *Konserwacja zabytków sztuki. T. 3 Rzemiosło artystyczne*. Warszawa: Wydawnictwo Arkady, 1995.
- Vidler, Karen. "Conservation of a tortoiseshell book cover". *Conservation Journal* Summer 2005 Issue 50. <http://www.vam.ac.uk/content/journals/conservation-journal/issue-50/conservation-of-a-tortoiseshell-book-cover/>
- Yusuf, A. K., A. P. Mamza, A. S. Ahmed, i U. Agunwa. "Extraction and Characterization of Castor Seed Oil from Wild *Ricinus communis* Linn". *International Journal of Science, Environment and Technology* 5 (2015): 1392–1395. [www.ijset.net/journal/786.pdf](http://www.ijset.net/journal/786.pdf). Dostęp 20 lutego 2017.