

دریافت مقاله: ۹۲/۰۴/۰۱

پذیرش مقاله: ۹۲/۱۲/۲۵

ارزیابی تخریب چربی آزاد در چرم‌های تاریخی به روش ATR-FTIR

(نمونه‌موردی: مشک چرمی منسوب به دوره سلجوقی)

علیرضا کوچکزایی* حسین احمدی** محسن محمدی آچالویی***

چکیده

یکی از مهم‌ترین دلایل خشکی چرم‌های تاریخی، تخریب چربی آزاد موجود در ساختار آنهاست، که کمتر مورد مطالعه قرار گرفته‌است. از این رو شناخت فرایند تخریب چربی چرم، به‌عنوان یکی از ترکیبات مهم افزودنی در فرایند فرآوری چرم، با هدف درک هرچه بهتر آسیب‌های وارده به آثار چرمی که زمینه‌ساز انتخاب راه‌کار صحیح برخورد با آثار است، اهمیت و ضرورت می‌یابد. لذا در این پژوهش، چربی آزاد موجود در ۷ نمونه چرم مورد استفاده در ساخت یک مشک منسوب به دوره سلجوقی و مکشوفه از محوطه تاریخی قلعه‌کوه قاین، با هدف ارزیابی تخریب آنها، بررسی شد. در این راستا، پس از استخراج چربی آزاد نمونه‌های تاریخی با استفاده از حلال دی‌کلرو متان در دستگاه سوکسله، مطالعه ساختاری به‌روش طیف‌بینی انعکاس کل تضعیف‌شده تبدیل فوریه مادون قرمز (ATR-FTIR)، انجام گرفت. این روش با توجه به مشخص کردن ویژگی‌های ساختاری و مولکولی چربی براساس ارتعاش مولکولی پیوندهای موجود در ساختار آن، جهت ارزیابی ویژگی‌های ساختاری و تغییرات آن، مفید است. پیه گوسفند نیز، به‌منظور مقایسه طیف مادون قرمز آن، با چربی نمونه‌ها، بررسی شد. براساس نتایج حاصل، تمام نمونه‌ها اکسید شده بودند و این آسیب منجر به تغییر در ساختار چربی و تشکیل محصولات ثانویه اکسیداسیون شامل ترکیبات کتونی، آلدهیدی، الکلی و اسید کربوکسیلیک گردیده بود. در برخی نمونه‌ها، علاوه بر اکسیداسیون، نیترا ته و سولفات‌شدن چربی‌ها نیز مشهود بود. براین اساس، یکی از مهم‌ترین دلایل تشدید خشکی نمونه‌های چرم مورد مطالعه، اکسیداسیون و تخریب چربی آزاد آنها بود. از طرفی محصولات اکسیداسیون چربی، در تخریب ساختار پروتئینی چرم نیز دخیل هستند و گسترش آسیب‌های آن را در پی دارند.

کلیدواژگان: آسیب‌شناسی، چرم تاریخی، چربی آزاد چرم، تخریب روغن، اکسیداسیون روغن، ویژگی‌های طیفی، ATR-FTIR.

* دانشجوی دکتری مرمت اشیای فرهنگی و تاریخی، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان. Alireza.k.1989@gmail.com

**دانشیار، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان.

***استادیار، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان.

مقدمه

تخریب چرم، معمولاً یک فرایند شیمیایی است که عوامل متعددی در ایجاد و پیشرفت آن مؤثرند. این عوامل همراه با پیچیدگی ساختاری چرم و شیمی مربوط به فرایند دباغی، موجب مکانیسم‌های بسیار پیچیده و متنوعی در فرایند تخریب می‌شود. عوامل محیطی همچون رطوبت، گرما، نور، آلاینده‌ها، اکسیژن و فلزات سنگین، جذب پوست و چرم می‌شوند و تاحد زیادی تخریب آنها را تحت تأثیر قرار می‌دهند و باعث تغییراتی در آثار چرمی می‌شوند. به‌طور کلی مکانیسم تخریب شیمیایی چرم را می‌توان در دو دسته هیدرولیز و اکسیداسیون طبقه‌بندی کرد؛ که عوامل ذکر شده در ایجاد و تشدید آنها مؤثرند. این آسیب‌ها علاوه بر تخریب ساختار پروتئینی چرم، منجر به تخریب دیگر مواد مورد استفاده در فرآوری چرم، از جمله ماده دباغی، رنگ، روغن موجود در ساختار نیز می‌شوند که نتیجه آن، آسیب بیشتر و ایجاد مشکلات متعدد در آثار چرمی تاریخی است. به‌عنوان مثال تانن‌های گیاهی تحت تأثیر هیدرولیز اسیدی و یا اکسیداسیون تخریب می‌شود. محصولات ناشی از این تخریب می‌تواند منجر به اکسیداسیون و هیدرولیز کلاژن گردد. همچنین اکسیداسیون چربی چرم که به‌صورت اتواکسیداسیون^۱ رخ می‌دهد، تحت تأثیر این عوامل تشدید می‌شود و رادیکال‌های آزاد^۲ و پروکسیدهای^۳ حاصل از آنها، باعث اکسیداسیون پروتئین‌های مجاور می‌گردند. از این رو اکسیداسیون چربی چرم به‌عنوان یکی از منابع مهم رادیکال‌های آزاد در چرم شناخته می‌شود (Florian, 2006: 37-39). بنابراین شناخت این آسیب‌ها در درک بهتر فرایند تخریب چرم‌های تاریخی حائز اهمیت است. روغن‌ها که در مرحله روغن‌دهی^۴ به‌منظور افزایش میزان انعطاف‌پذیری به ساختار چرم اضافه می‌شوند، از مهم‌ترین مواد مورد استفاده در فرایند فرآوری چرم، هستند. این مواد به‌طور کلی شامل سه دسته چربی حیوانی، گیاهی و موم‌ها هستند (Santos et al., 2005) و نقش اصلی آنها، در نرم کردن، قابلیت خم‌شدن، کشش، مقاومت در برابر آب، نرمی و چرب‌بودن نمای چرم است. به‌طور کلی روغن‌ها و چربی‌ها، از لحظه‌ای که از محیط طبیعی خود جدا می‌شوند، شروع به تجزیه می‌کنند (Moreno et al., 1999). تخریب روغن نه تنها موجب سختی چرم و مشکلات ناشی از آن می‌شود، بلکه محصولات تخریب آن، آسیب‌زدن به ساختار پروتئینی چرم را نیز در پی دارد. در ارتباط با آسیب‌شناسی آثار چرمی خشک و به‌تبع تخریب چربی آزاد باقی‌مانده در آنها که به‌عنوان یکی از عوامل تشدیدکننده خشکی چرم مطرح است، اقدامات و پژوهش‌های قابل توجهی صورت نگرفته‌است. از این رو بررسی

جامع آسیب‌شناسی آثار چرمی تاریخی و مواد تشکیل دهنده آن همچون چربی، که لازمه انتخاب شیوه صحیح حفاظت و مرمت چرم است، ضرورت و اهمیت می‌یابد. بر این اساس، مسئله پیش رو، شناخت شکل آسیب و محصولات تخریب چربی و روغن موجود در ساختار چرم است. به‌طور معمول تخریب روغن به سه شکل اکسیداسیون، نیتراته^۵ و سولفات^۶ شدن اتفاق می‌افتد و در این میان، اکسیداسیون روغن، به‌عنوان یکی از مهم‌ترین دلایل آسیب در چرم‌های تاریخی مطرح شده‌است. اکسیداسیون روغن، تشکیل محصولات تجزیه همچون آلدهیدها، کتون‌ها، اسیدهای آزاد و ترکیبات هیدروکسیلیک^۷ (Wanasundara & Shahidi, 1993) و نیز افزایش سختی و خشکی چرم را در پی دارد (فمی نقرشی و وطن‌خواه، ۱۳۸۹). روش‌های مختلفی برای ارزیابی و بررسی تخریب روغن وجود دارد. در این میان طیف‌سنجی مادون قرمز، باتوجه به حساسیت، سرعت، هزینه پایین، سادگی روش و عدم استفاده از ترکیبات مضر شیمیایی، به‌عنوان روشی با کاربرد گسترده در ارزیابی روغن‌ها و چرب‌کننده‌ها^۸ مطرح و قابل بررسی است. باتوجه به مشخص شدن ویژگی‌های ساختاری و مولکولی در این شیوه، از این روش می‌توان در ابعاد گسترده‌ای از بررسی آثار تاریخی، جهت دستیابی به اهداف مختلف، استفاده کرد. طیف‌سنجی مادون قرمز در بحث چرب‌کننده‌ها، اطلاعات مولکولی مفیدی در ارتباط با تغییرات ساختاری، فراهم می‌آورد. بر این اساس، هدف از این مطالعه، بررسی تغییر یا عبارتی تخریب چربی آزاد موجود در چرم‌های مورد استفاده در ساخت یک مشک چرمی منسوب به دوره سلجوقی با استفاده از طیف‌سنجی ATR-FTIR^۹ به‌عنوان روشی سریع، آسان و ارزان است که به درک بهتر فرایند تخریب چرم‌های تاریخی، کمک می‌کند.

پیشینه پژوهش

چرم‌سازی از جمله کهن‌ترین فناوری‌های بشر بوده و باید آن را از نخستین صنایع بشری دانست (ملاردی و کارگر بهبهانی، ۱۳۸۱: ۱۹). اما باتوجه به سابقه طولانی آن، آثار چرمی زیادی از محوطه‌های تاریخی، خصوصاً محوطه‌های مدفون و خشک به‌دست نیامده‌است؛ که علت آن، ساختار آسیب‌پذیر چرم و شرایط محیط تدفین است. این موضوع خود موجب مطالعه محدود این قبیل آثار شده‌است. بر اساس گزارش کوچکزایی و همکاران (۱۳۹۱)، در ارتباط با مشک مورد مطالعه و دیگر آثار چرمی مکشوفه همراه آن از محوطه تاریخی قلعه کوه‌قاین، از پوست بز با دباغی گیاهی در ساخت آنها، استفاده شد. این بررسی نشان داد که روغن‌دهی یکی از مراحل فرآوری چرم

و اکسیداسیون چربی تولید می‌شوند. از این رو اکسیداسیون چربی چرب می‌تواند منبعی برای تولید اسیدهای چرب آزاد و تشکیل رسوبات سفید سطحی چرم باشد. در ارتباط با تخریب و اکسیداسیون روغن، اکثر گزارش‌ها مربوط به اکسیداسیون روغن‌های خوراکی و تغییرات شیمیایی آنها بوده است که همراه با تولید اولیه هیدروپراکسیدها^{۱۹} و سپس الکل‌ها، آلدئیدها و دیگر محصولات ثانویه اکسیداسیون و گروه‌های کربونیل دار است (Megahed et al., 2011; Muik et al., 2005; Beltran et al., 2011; Navarra et al., 2011; Moreno et al., 1999; Dréau et al., 2009; Pinto et al., 2010). این مطالعات که در آنها طیف‌سنجی مادون قرمز، متداول‌ترین روش بررسی بود، نشان‌دهنده اهمیت اکسیداسیون در بحث تخریب روغن است. از این رو در این پژوهش نیز از روش طیف‌سنجی ATR-FTIR در ارزیابی تخریب چربی آزاد چرم‌های تاریخی، استفاده گشت و بر اکسیداسیون چربی‌های چرم، به‌طور خاص، تأکید شد.

مواد و روش

- نمونه‌های مورد مطالعه

در این پژوهش، چربی آزاد موجود در ساختار یک مشک چرمی منسوب به دوره سلجوقی بررسی شد. این اثر، حاصل از حفاری و آواربرداری سال ۱۳۸۵ محوطه تاریخی قلعه کوه قاین در استان خراسان جنوبی بود و در حال حاضر، تحت مالکیت اداره کل میراث فرهنگی، صنایع دستی و گردشگری خراسان جنوبی واقع در بیرجند است (تصویر ۱).
باتوجه به استفاده از شکل‌های مختلف چرم از نظر ویژگی‌های ظاهری در ساخت مشک، نمونه‌هایی از بخش‌های مختلف و متمایز از یکدیگر، مورد بررسی قرار گرفتند که کد نمونه‌ها، موقعیت و ویژگی‌های آنها در تصویر و جدول ۱، قابل مشاهده است. کلیه نمونه‌های چرم، دارای دباغی گیاهی و حاصل از پوست بز بودند (کوچکزایی و همکاران، ۱۳۹۱؛ کوچکزایی، ۱۳۹۲). شایان ذکر است که نمونه‌ها به نسبت‌های مختلف، از میزان انعطاف‌پذیری آنها کاسته و دچار خشکی شده بودند.

- آماده‌سازی نمونه‌ها

جهت استخراج چربی آزاد چرم، نمونه‌ها در در کاغذ صافی واتمن و بدون چربی قرار گرفت و در محفظه انگشتی دستگاه سوکسله^{۲۰} گذاشته شد. فلاسک استخراج را در دمای ۱۰۰°C خشک کرده و پس از خنک‌شدن در دسیکاتور، تا ۲/۳ آن با حلال دی کلرو متان^{۲۱} پر شد و ۷-۶ ساعت، عمل استخراج روی نمونه‌ها انجام گرفت. پس از اتمام استخراج، حلال و

در آثار مربوط به دوره سلجوقی بوده است. باتوجه به خروج روغن از ساختار پوست در مراحل مختلف دباغی (نجفی کوتانی و همکاران، ۱۳۸۷: ۲۰) چرم‌های تولیدشده، به علت نداشتن روغن کافی، معمولاً خشک می‌شدند و انعطاف خود را از دست می‌دادند؛ از این رو معمولاً در آخر، سطح چرم‌ها را با روغن و چربی‌های طبیعی همراه با فرایند مکانیکی، پرداخت می‌کردند (Thomson, 1998: 8). ارزیابی چربی آزاد موجود در ساختار چرم مشک مورد مطالعه، نشان‌دهنده استفاده از چربی حیوانی حاصل از پیه گوسفند^۱ و یا گاو^{۱۱} بود (کوچکزایی و همکاران، ۱۳۹۳). استفاده از این نوع چربی‌ها، باتوجه به در دسترس بودن آنها، از مواد متداول در استحصال چرم است، به گونه‌ای که در حال حاضر نیز به‌طور معمول از این چربی‌ها در جریان فرآوری چرم در استان خراسان جنوبی، استفاده می‌شود.^{۱۲} تخریب چربی چرم که معمولاً به شکل اکسیداسیون رخ می‌دهد، تشدید سختی و خشکی چرم را در پی دارد (فمی تفرشی و وطن خواه، ۱۳۸۹) و همراه با تولید محصولات تجزیه همچون، آلدئیدها، کتون‌ها، اسیدهای آزاد و ترکیبات هیدروکسیلیک است (Wanasundara & Shahidi, 1993). درباره ارزیابی تخریب چربی آزاد چرم‌های تاریخی، گزارش چندان مستندی یافت نشد. این امر بر ضرورت این مطالعه در راستای شناخت صحیح فرایندهای تخریب چرم که زمینه‌ساز اقدامات صحیح حفاظتی از آثار چرمی تاریخی است، می‌افزاید. در ارتباط با اکسیداسیون در آثار چرمی گزارش‌هایی منتشر شده است که البته گزارشی در ارتباط با اکسیداسیون چربی آزاد مشاهده نشد. به عنوان مثال، لارسن^{۱۳} و همکاران (۱۹۹۷)، به ارزیابی سودمندی آنالیز اسیدهای آمینه در تشخیص تجزیه اکسیداسیون پروتئین با بررسی تغییرات در توزیع اسید آمینه‌های کلاژن چرم پرداختند. بلشک^{۱۴} (۲۰۱۲)، نیز روش‌های مختلفی از نرم‌سازی بر پایه روغن دهی چرم را مورد ارزیابی قرار داد که اکثراً همراه با تخریب و اکسیداسیون این چرب‌کننده‌ها بود. از این رو استفاده از این چرب‌کننده‌ها در فرایند حفاظت از آثار چرمی، باتوجه به اکسیداسیون آنها، گسترش آسیب در بلندمدت و تشدید خشکی چرم را در پی دارد. پمیرتون^{۱۵} و نلی^{۱۶} (۲۰۰۸) و هنری^{۱۷} و همکاران (۱۹۹۵) نیز به بررسی و شناسایی رسوبات سفید^{۱۸} بر روی جلد‌های چرمی تاریخی پرداختند که حاصل اسیدهای چرب بود و بر اساس گزارش پمیرتون و نلی، احتمالاً مربوط به نمک‌های کلسیم این اسیدهای چرب بوده‌اند. این نوع آسیب، معمولاً یکی از شکل‌های متداول تخریب چربی چرم است و این اسیدهای چرب آزاد نه تنها در ساختار چربی چرم وجود دارند، بلکه در جریان تخریب

رطوبت فلاسک در دمای 80°C به مدت ۱ ساعت از چربی استخراجی جداسازی شد.

علاوه بر چربی‌های استخراجی چرم، یک نمونه پیه گوسفند نیز تهیه شد و مطابق نمونه‌های مورد بررسی، پس از انحلال در دی‌کلرومتان و حلال‌زدایی ۱ ساعت در دمای 80°C ، به روش طیف‌سنجی ATR-FTIR مورد بررسی ساختاری قرار گرفت. انتخاب این نمونه پیه به سبب متداول بودن آن به عنوان ماده مورد استفاده در روغن‌دهی چرم در استان خراسان جنوبی (منطقه قهستان)،^{۲۲} پیشینه آن و نیز نتایج گزارشات قبلی مبنی بر استفاده از این نوع چربی در جریان استحصال چرم مشک، بود (کوچکزایی و همکاران، ۱۳۹۳).

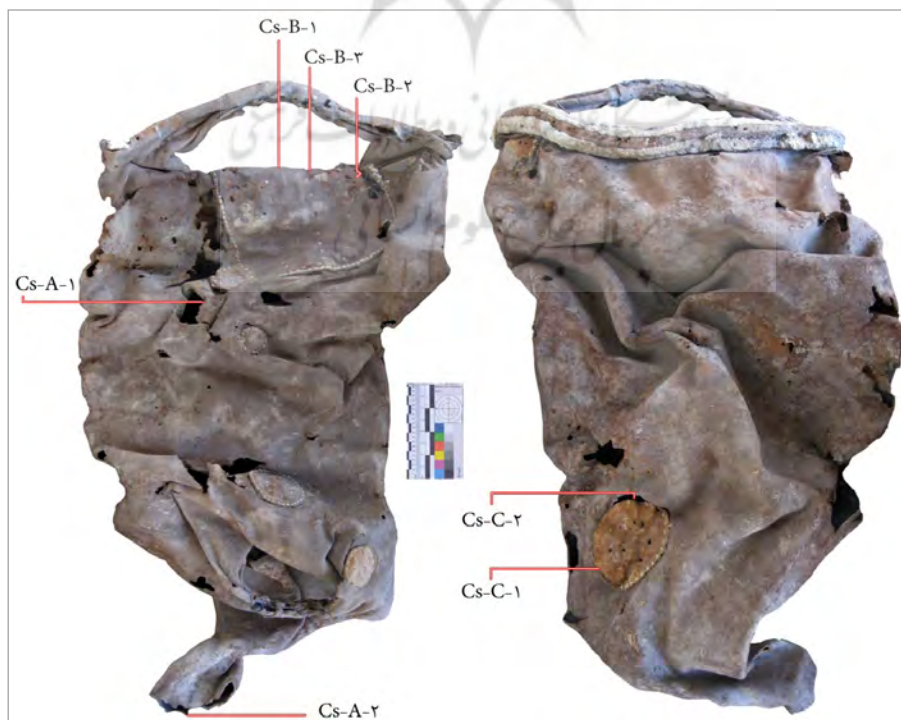
- روش بررسی

پس از استخراج چربی، جهت بررسی ساختاری از دستگاه FTIR Spectrometer مدل Nicolet Nexus 470 ساخت شرکت Thermo Nicolet آمریکا، متصل به نرم‌افزار OMNIC مجهز به PIKE MIRacle Attenuated Total Reflectance (ATR) با سطح آنالیزور کریستال ZnSe، به روش طیف‌بینی انعکاس کل تضعیف‌شده تبدیل فوریه مادون قرمز (-ATR FTIR)، استفاده شد. محدوده مورد بررسی 4000 cm^{-1} الی 600 cm^{-1} و طیف‌ها حاصل ۳۲ پیمایش با تفکیک‌پذیری 4 cm^{-1} بودند. قبل از هر آنالیز، دستگاه با طیف هوا به عنوان زمینه، کالیبره می‌شد.

نتایج و بحث

- اکسیداسیون چربی آزاد نمونه‌ها

تخریب روغن می‌تواند به وسیله اکسیداسیون، هیدرولیز، پلیمریزاسیون،^{۲۳} پیرولیز^{۲۴} و افزودنی‌های خارجی، ایجاد شود و واکنش‌های اکسیداسیون تحت تأثیر عوامل مختلفی از جمله نور، گرما، یونیزاسیون،^{۲۵} اثر فلزات، متالوپروتئین،^{۲۶} واکنش اکسیژن و چربی‌های غیراشباع و همچنین، مکانیسم‌های شیمیایی و آنزیمی مانند اتواکسیداسیون، فتواکسیداسیون^{۲۷} و لیپوکسیژنازها^{۲۸} رخ می‌دهد (Araujo, 2004: 416). به طور کلی اکسیداسیون شیمیایی روغن به ۲ شکل اتواکسیداسیون و فتواکسیداسیون اتفاق می‌افتد؛ که ممانعت از واکنش‌های اکسیداسیون به علت انرژی اکتیواسیون کم، چندان ساده نیست و حتی با کاهش دما نیز نمی‌توان به راحتی از آن جلوگیری کرد (Swern et al., 1979). این واکنش از ۳ مرحله مقدماتی، گسترش و نهایی تشکیل شده است. هیدروپراکسیدها به عنوان محصولات اولیه اکسیداسیون و ترکیباتی ناپایدار در مرحله گسترش، از رادیکال‌های آزاد تولیدشده در مرحله مقدماتی حاصل می‌شوند (نواب دانشمند و قوامی، ۱۳۹۰). هیدروپراکسیدهای تولید شده به وسیله اکسیداسیون چربی‌ها، می‌توانند به ترکیباتی فرار با وزن مولکولی کم، همچون آلدهیدها، کتون‌ها، الکل‌ها، اسیدهای کربوکسیلیک و هیدروکربن‌ها تجزیه شوند (Rohman et al., 2011; نواب دانشمند و قوامی، ۱۳۹۰)، (تصویر ۲).



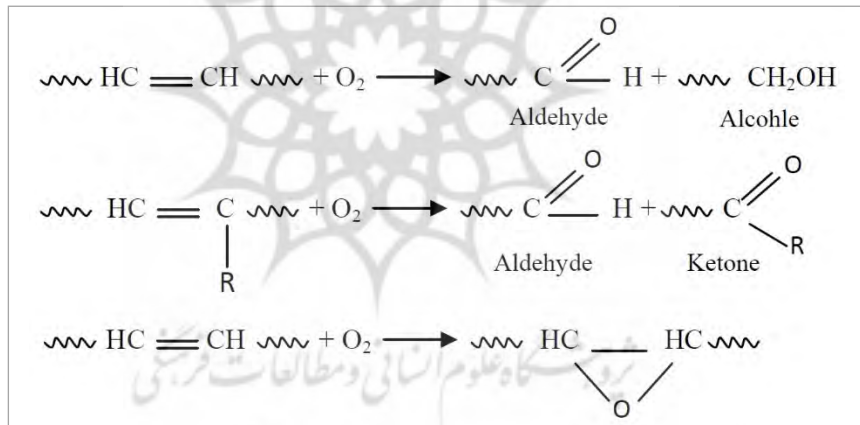
تصویر ۱. دو نمای مشک چرمی مورد مطالعه و محل‌های نمونه‌برداری (نگارندگان)

میزان این جذب، نشان دهنده اکسیداسیون روغن به شکل اشباع ساختار و تغییر در این گروه عاملی است (et Pinto et al., 2010; al et Dréau, 2009; al et Muik, 2007). این موضوع براساس تصویر ۲ نیز قابل توجیه است. زیرا در این تصویر، اکسیداسیون موجب تخریب پیوند دوگانه CH=C در سمت چپ و تبدیل آن به پیوندهای یگانه در سمت راست واکنش شده است. از این رو می توان اذعان داشت که نمونه های چربی استخراجی مورد مطالعه دچار اکسیداسیون شده اند. علاوه بر این، اکسیداسیون روغن که همراه با تولید گروه های کربونیل است، گسترش و پهن شدن طیف این گروه در حدود 1740 cm^{-1} را در پی دارد (Dréau et al., 2009)، (تصویر ۴).

محصولات اکسیداسیون در نمونه های مورد بررسی

باتوجه به اکسیداسیون چربی آزاد نمونه ها، جهت بررسی کیفی محصولات اکسیداسیون که برخی از آنها در تصویر ۲ قابل مشاهده است، ۳ گروه عاملی C=O، C-O و O-H مورد بررسی و توجه قرار گرفت. به طور کلی، اکسیداسیون روغن ها

همان طور که گفته شد، جهت روغن دهی به نمونه های مورد بررسی، از چربی حیوانی حاصل از پیه گوسفند و یا گاو، استفاده شده است. نوارهای جذبی طیف ATR-FTIR نمونه های چرم مشک و پیه گوسفند در محدوده $3100-2800 \text{ cm}^{-1}$ ، در تصویر ۳، قابل مشاهده است. به طور معمول، جذب در 3007 cm^{-1} مربوط به پیوند کششی C-H در C=C-H با ساختار ترانس (Crowther, 2008) و در 3005 cm^{-1} مربوط به این پیوند با ساختار سیس در ترکیبات روغنی است (Pinto et al., 2010; Moreno et al., 1999; Muik et al., 2007; Navarra et al., 2011; Beltran et al., 2011). جذب در این محدوده مربوط به ساختارهای غیراشباع و نشان دهنده وجود پیوند دوگانه است. در طیف پیه گوسفند در حدود 3005 cm^{-1} ، جذبی مربوط به این گروه عاملی با ساختار سیس قابل مشاهده است. این موضوع به سبب وجود میزان بسیار بالاتر اسیدهای چرب سیس نسبت به ترانس در ساختار پیه است (Haas, 2005:163). اما در طیف سایر نمونه ها، این جذب قابل رویت نیست. کاهش در



تصویر ۲. واکنش های اکسیداسیون و برخی محصولات احتمالی آن (Megahed et al., 2011)

جدول ۱. کد و ویژگی های نمونه های مورد بررسی

اثر	محل نمونه برداری	موقعیت نمونه چرم	کد نمونه	درصد چربی آزاد*	رنگ چرم
نمونه موردی: مشک چرمی (Cs)	چرم بدنه (A)	بخش میانی مشک (۱)	Cs-A-۱	۴/۲۸	قهوه ای تیره، سطح کاملاً سیاه
		بخش دهانه مشک (۲)	Cs-A-۲	۳/۳۷	
	چرم تولک (B)	تولک بیرونی (۱)	Cs-B-۱	۷/۲۳	
		تولک داخلی (۲)	Cs-B-۲	۴/۴۹	
وصله قرمز (C)	وصله قرمز (C)	بین دو تولک (۳)	Cs-B-۳	۵/۳۱	قهوه ای کرم، با سطح مایل به قرمز
		وصله بیرونی (۱)	Cs-C-۱	۷/۹۶	
		وصله داخلی (۲)	Cs-C-۲	۱۰/۳	

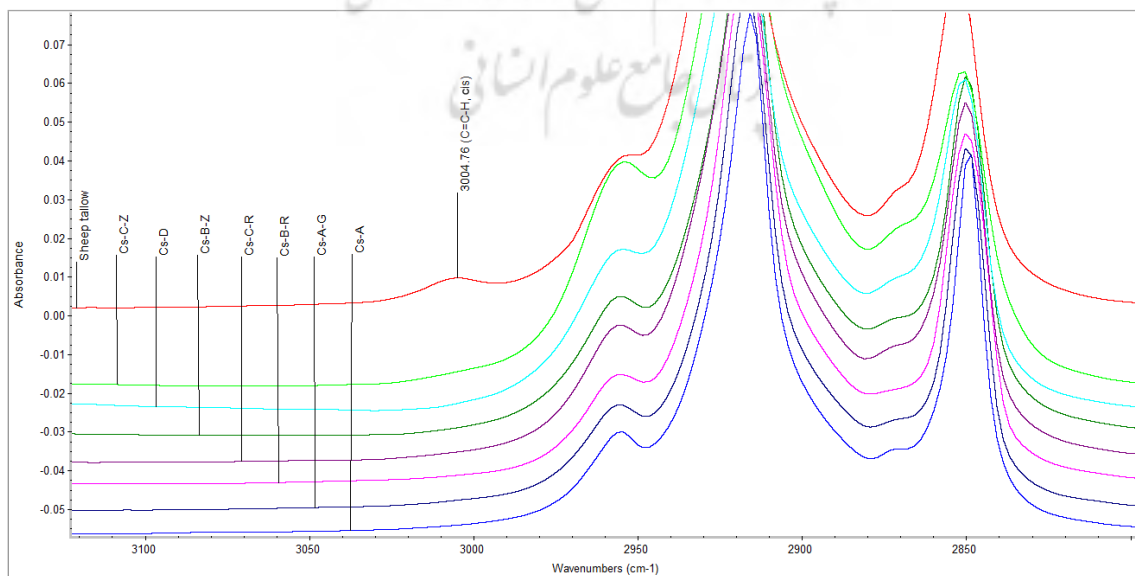
(کوچکزیایی و همکاران، ۱۳۹۱)

کم است. اما تفاوت اصلی در تغییرات سایر نمونه‌ها در حدود $1711-1708 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به کتون و خصوصاً اسید کربوکسیلیک است. این جذب در نمونه‌های Cs-B-1، Cs-B-3، Cs-C-1 و Cs-C-2 کاملاً مشخص و در نمونه‌های Cs-A-2 و Cs-B-2 با شدت کمتر دیده می‌شود. با توجه به جذب‌های مشاهده شده در این محدوده، اکسیداسیون چربی‌های چرم، کاملاً مشخص است.

در محدوده $1290-1240 \text{ cm}^{-1}$ ، در برخی نمونه‌ها جذب‌هایی ایجاد شده است. جذب در این نواحی مربوط به حضور گروه (C-O) در ساختار بنیان کربوکسیل اسیدهای آلی است (Zati-Hanani et al., 2011). در این ناحیه، پیه گوسفند و چربی نمونه‌های Cs-A-1 و Cs-A-2، بدون جذب و نمونه Cs-B-1 دارای جذب بسیار جزئی است. از این رو احتمالاً محصول عمده اکسیداسیون Cs-A-1 و Cs-A-2 ترکیبات آلدیدی و Cs-B-1 کتون است. اما در سایر نمونه‌ها جذب در این ناحیه افزایش داشته و در این میان بیشترین میزان جذب مربوط به نمونه‌های Cs-C-2 و Cs-B-3 و سپس Cs-C-1 و Cs-B-2 است (تصویر ۵).

گروه O-H اسیدهای آلی نیز، معمولاً در محدوده $3300-3500 \text{ cm}^{-1}$ جذب دارند (Max & Chapados, 2004). در این مورد نیز پیه گوسفند و چربی نمونه‌های Cs-A-1 و Cs-A-2 جذب ندارند (تصویر ۶). شدت جذب در گروه OH، مشابه با مشاهدات در ارتباط با گروه کربوکسیل اسیدها بود. در این بررسی نمونه‌های Cs-B-3 و Cs-C-2 بیشترین میزان جذب و سپس به ترتیب Cs-B-2، Cs-C-1

در آزمون FTIR، در محدوده $1800-1670 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه‌های کربونیل (C=O) مشخص و بررسی می‌شود. انرژی مادون قرمز در این ناحیه، به دلیل پیوندهای اکسیژن-کربن در روغن‌های اکسید شده، جذب می‌شود (Robinson, 1998). در تصویر ۴، طیف‌های ATR-FTIR چربی‌های استخراجی از نمونه‌های مختلف چرم مشک با طیف پیه گوسفند، به عنوان چربی جدید، مقایسه شده است. گروه C=O ساختار استری روغن، در نمونه جدید پیه گوسفند در 1744 cm^{-1} دارای جذب است. در حالی که نمونه‌های استخراجی از چرم‌های تاریخی، این جذب را در محدوده $1740-1730 \text{ cm}^{-1}$ نشان می‌دهند. گروه C=O استر در طیف نمونه‌های Cs-A-1 و Cs-A-2 در 1740 cm^{-1} و نمونه‌های Cs-B-2، Cs-B-3، Cs-C-1، Cs-C-2 و Cs-C-3 در 1730 cm^{-1} دارای جذب هستند. همان‌طور که گفته شد گروه کربونیل ناشی از اکسیداسیون روغن نیز، در این محدوده دارای جذب است. به‌طور معمول بر حسب نوع ساختار (آلدید، کتون، اسید کربوکسیلیک، استر و ...)، موقعیت جذب C=O در این محدوده، متفاوت است. معمولاً آلدیدها در حدود 1725 cm^{-1} ، کتون‌ها در حدود 1715 cm^{-1} و اسید کربوکسیلیک در محدوده $1725-1690 \text{ cm}^{-1}$ جذب دارند (پرتوی، ۱۳۸۱: ۷۴ و ۷۸: ۷۴). Berdeaux et al. 2012). استرها نیز در حدود $1725-1750 \text{ cm}^{-1}$ دارای جذب هستند (Berdeaux et al., 2012). نمونه‌های Cs-A-1 و Cs-A-2، علاوه بر جذب کربونیل استر، در 1730 cm^{-1} جذب دارند که احتمالاً مربوط به ترکیبات آلدیدی حاصل از اکسیداسیون روغن‌اند. این گروه در Cs-B-3 نیز جذب دارد، که شدت آن بسیار



تصویر ۳. دیاگرام ATR-FTIR چربی‌های آزاد چرم و پیه گوسفند در محدوده $3100-2800 \text{ cm}^{-1}$ (نگارندگان)

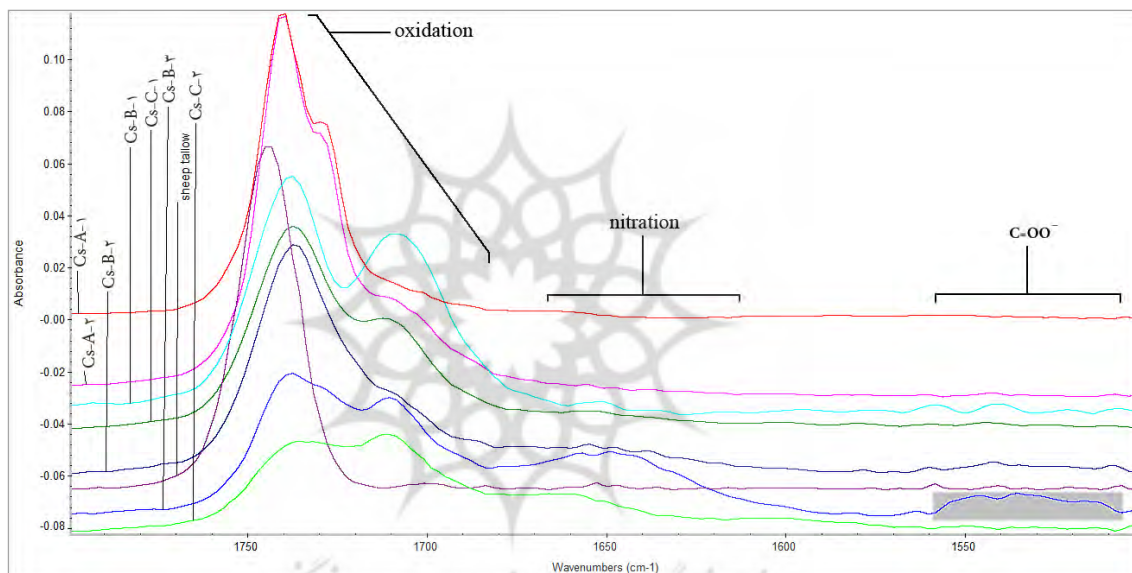
باتوجه به افزایش جذب در حدود 3400 cm^{-1} مربوط به OH و 1270 cm^{-1} مربوط به C-O، احتمال حضور ترکیبات الکلی در میان محصولات ثانویه اکسیداسیون چربی وجود دارد (تصویر ۷ و جدول ۲).

سولفات‌ها و نیترا ته شدن چربی‌ها

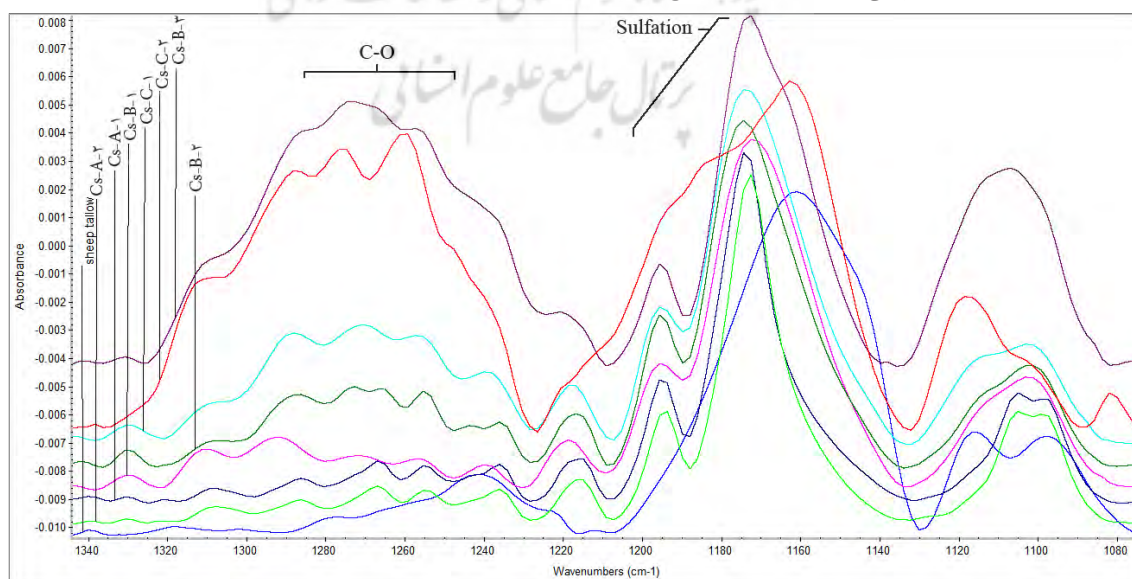
در طیف چربی نمونه‌های Cs-B-۳، Cs-C-۲ و Cs-B-۲ برخلاف پیه گوسفند و سایر نمونه‌ها، جذبی در حدود 1650 cm^{-1} دیده می‌شود. این ناحیه علاوه بر اینکه، در برخی روغن‌ها مربوط به پیوند C=C است (Vlachos et al., 2006)، در تخریب و تغییرات روغن، نشان از نیترا ته شدن چربی‌ها دارد (Van De Voort & Sedman, 2006). این جذب در چربی

و Cs-B-۱ حاوی OH بودند. علاوه بر این در تصویر ۴، جذب در محدوده $1520-1550\text{ cm}^{-1}$ طیف نمونه Cs-B-۳، احتمالاً مربوط به C=OO- (ناشی از فعالیت اسیدهای آلی) است (Ibid).

بر اساس آنچه گفته شد، محصولات اکسیداسیون روغن احتمالاً در نمونه‌های Cs-A-۱ و Cs-A-۲، ترکیبات آلدیدی و در نمونه Cs-B-۱ ترکیبات کتون همراه با حضور جزئی اسیدهای کربوکسیلیک است. اما در نمونه‌های Cs-B-۳، Cs-C-۲، Cs-C-۱ و Cs-B-۲، مهم‌ترین محصول حاصل از اکسیداسیون چربی آزاد آنها، اسیدهای کربوکسیلیک است؛ خصوصاً در نمونه Cs-B-۳ و همچنین Cs-C-۲ این فعالیت بیشتر مشاهده می‌شود. به علاوه در این نمونه‌ها



تصویر ۴. طیف ATR-FTIR چربی‌های مورد مطالعه، تصحیح شده در بازه $1500-1800\text{ cm}^{-1}$ (نگارندگان)

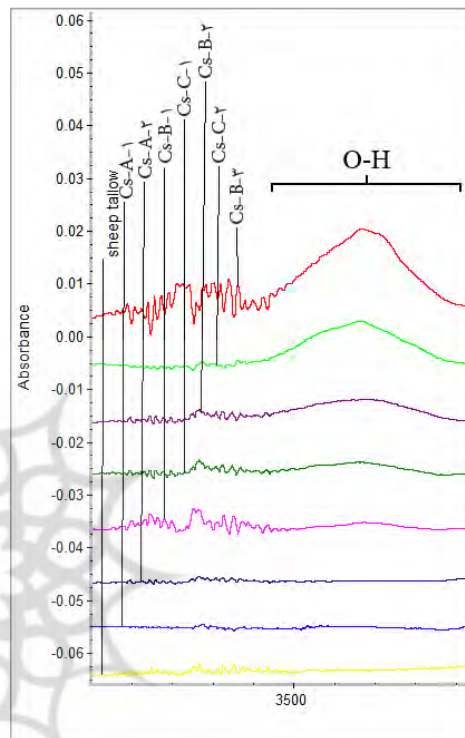


تصویر ۵. طیف ATR-FTIR چربی‌های مورد مطالعه، تصحیح شده در بازه $1075-1345\text{ cm}^{-1}$ (نگارندگان)

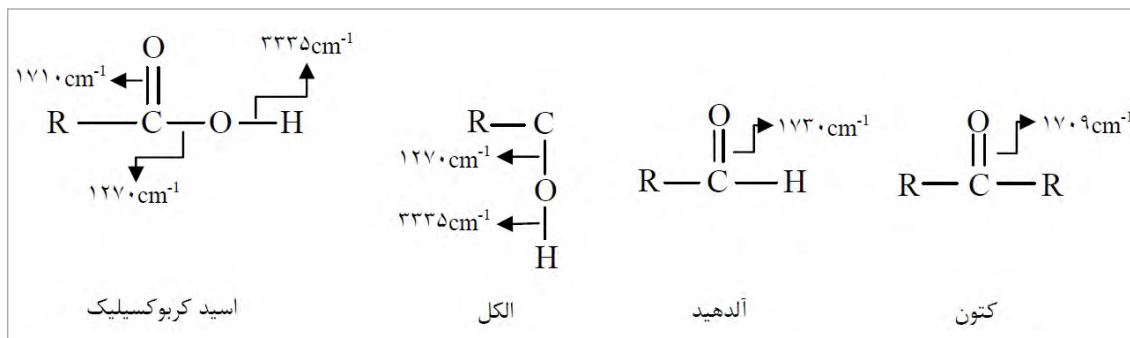
مربوطه ساختار چربی (C-O استر) است (Navarra et al., 2011); در حالی که در نمونه‌های مطالعاتی، تحت تأثیر سولفات‌شدن روغن‌ها، جذب در محدوده $1172-1174\text{ cm}^{-1}$ دیده می‌شود. این تغییر ناشی از سولفات‌شدن در گذر زمان در Cs-A-1 (1174 cm^{-1})، Cs-A-2 (1173 cm^{-1})، Cs-B-1 (1172 cm^{-1})، Cs-B-2 (1174 cm^{-1})، Cs-C-1 (1174 cm^{-1}) و Cs-B-3 (1172 cm^{-1}) قابل مشاهده است. علاوه بر این، تمام این نمونه‌ها در حدود 1195 cm^{-1} ، دارای جذب هستند. اما در نمونه Cs-C-2 ، با توجه به عدم استفاده از ترکیبات معدنی در امر استحصال چرم و نیز عدم تماس زیاد با محیط تدفین به سبب موقعیت قرارگیری، این تغییر چندان قابل مشاهده نیست و جذب مشابه پیه گوسفند در 1162 cm^{-1} دیده می‌شود. با این وجود بنا بر تغییرات ساختاری و تخریب این روغن در گذر زمان، شدت جذب گروه C-O کاهش یافته و جذب در 1195 cm^{-1} با شدت کمتر نسبت به سایر نمونه‌ها، قابل مشاهده است.

تمام آنچه گفته شد نشان دهنده تخریب‌های ساختاری مختلف در چربی آزاد چرم‌های تاریخی مورد مطالعه است. با در نظر گرفتن حداقل میزان چربی مورد نیاز در چرم‌های تاریخی که در حدود ۵ درصد ذکر شده است (Soest et al., 1984) و میزان چربی آزاد باقی‌مانده در ساختار نمونه‌های مورد مطالعه که بعضاً بیش از این میزان است (جدول ۱)، می‌توان ادعان داشت که یکی از نتایج این تغییرات در ساختار چربی آزاد، تشدید میزان خشکی چرم‌های بررسی شده، است.

Cs-B-3 در 1647 cm^{-1} و در Cs-C-2 در 1663 cm^{-1} و در Cs-B-2 در 1653 cm^{-1} دیده می‌شود (تصویر ۴). در طیف FTIR روغن‌ها، معمولاً جذب مربوط به سولفات‌شدن در محدوده $1120-1180\text{ cm}^{-1}$ مشاهده می‌شود (Robinson, 1998) و این موضوع در تصویر ۵ بررسی شده است. در پیه گوسفند، جذب در 1160 cm^{-1}



تصویر ۶. طیف ATR-FTIR چربی‌های مورد مطالعه، تصحیح شده در بازه $3050-4000\text{ cm}^{-1}$ (نگارندگان)



تصویر ۷. ساختار محصولات احتمالی اکسیداسیون چربی آزاد نمونه‌های چرم مورد مطالعه بر اساس محدوده جذب (نگارندگان)

جدول ۲. عمده‌ترین محصولات احتمالی اکسیداسیون نمونه‌های مورد بررسی براساس ارزیابی کیفی طیف‌های ATR-FTIR (نگارندگان)

محتمل‌ترین محصولات اکسیداسیون		عدد موجی و گروه‌های عاملی مربوطه				کد نمونه
		O-H (۳۳۰۰-۳۵۰۰ cm ⁻¹)	C-O (۱۲۴۰-۱۲۹۰ cm ⁻¹)	C=O		
				۱۷۲۵ cm ⁻¹ (آلدهیدها)	۱۷۰۸-۱۷۱۱ cm ⁻¹ (کتون، اسید)	
ساختار	ترکیب					
$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	آلدهیدها	-	-	**	-	Cs-A-۱
$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	آلدهیدها	-	-	**	*	Cs-A-۲
$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$	کتون‌ها	*	*	-	****	Cs-B-۱
R-OH	الکل	**	**	-	*	Cs-B-۲
$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ R-OH	اسیدهای کربوکسیلیک، الکل	****	*****	*	***	Cs-B-۳
$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	اسیدهای کربوکسیلیک	**	**	-	***	Cs-C-۱
$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ R-OH	اسیدهای کربوکسیلیک، الکل	***	*****	-	***	Cs-C-۲

(-): فاقد جذب؛ (*): میزان جذب پایین؛ (****): بیشترین میزان جذب

نتیجه‌گیری

بررسی چربی‌های استخراجی از ۷ نمونه چرم مربوط به مشک مکشوفه از قلعه کوه قاین و مقایسه با چربی پیه گوسفند، نشان‌دهنده تغییرات ساختاری در آنها بود. براساس مطالعه نوارهای جذبی ATR-FTIR این چربی‌ها، می‌توان گفت در تمام آنها، اکسیداسیون چربی رخ داده‌است. اکسیداسیون این چربی‌ها باتوجه به میزان چربی آزاد باقی‌مانده در ساختار نمونه‌ها، یکی از مهم‌ترین دلایل دخیل در تشدید خشکی چرم‌هاست. اکسیداسیون چربی چرم، منجر به اشباع اسیدهای چرب و در نتیجه کاهش انعطاف‌پذیری آنها می‌شود. از طرفی محصولات اکسیداسیون چربی‌ها، تخریب ساختار پروتئینی چرم را نیز در پی دارد. بررسی نوارهای جذبی در محدوده‌های $1290-1240 \text{ cm}^{-1}$ ، $1750-1700 \text{ cm}^{-1}$ و $3300-3500 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه‌های عاملی $\text{C}=\text{O}$ ، $\text{C}-\text{O}$ و $\text{O}-\text{H}$ ، نشان‌دهنده تولید محصولات ثانویه اکسیداسیون چربی شامل ترکیبات کتون، آلدئیدی، الکلی و اسیدهای کربوکسیلیک بود که در تمام نمونه‌ها تشکیل گروه‌های کربونیل دار مشاهده می‌شد. فروشست اسیدهای چرب که خود نوعی اسید کربوکسیلیک است و در جریان اکسیداسیون تولید می‌شود، در کنار اسیدهای چرب آزاد موجود در ساختار چربی، مهم‌ترین عوامل ایجادکننده رسوبات سفید سطحی در مراحل بعدی تخریب چرم‌های تاریخی است. از این رو تغییر در میزان چربی آزاد چرم‌های تاریخی و تخریب ساختاری آنها که عمدتاً به شکل اکسیداسیون است، از مهم‌ترین عوامل خشکی و تغییرات بصری و ساختاری در آثار چرمی است. علاوه بر اکسیداسیون، در ۶ نمونه از چربی‌های استخراجی، براساس نوارهای جذبی در محدوده $1174-1172 \text{ cm}^{-1}$ ، احتمال سولفات‌شدن و در ۳ نمونه نیز براساس محدوده جذب $1660-1650 \text{ cm}^{-1}$ ، احتمال نیتراشه شدن چربی‌ها وجود دارد. مبنی بر این نتایج، تخریب این چربی‌ها که عمدتاً به شکل اکسیداسیون است، یکی از دلایل اصلی خشکی چرم‌های مورد بررسی است. از این رو، طیف‌سنجی ATR-FTIR روشی نسبتاً کارا، در بررسی این نوع تغییرات در بحث مطالعه چرم‌های تاریخی است که پیش از این کمتر مورد توجه قرار گرفته بود. در پایان باید خاطر نشان کرد که به منظور تأیید و تکمیل این نتایج، لزوم بررسی‌های بیشتر با استفاده از روش‌های دستگاهی دیگری همچون کروماتوگرافی گازی همراه با طیف‌سنجی چرمی، محسوس است.

سپاس‌گزاری

نویسندگان بر خود لازم می‌دانند از کارمندان محترم اداره کل میراث فرهنگی، صنایع دستی و گردشگری خراسان جنوبی، به‌ویژه مهندس محمدعلی بزرگمهر و محمدرضا سروش، به سبب همکاری صمیمانه و در اختیار قرار دادن نمونه‌ها، کمال تشکر را داشته باشند.

پی‌نوشت

1. Auto-oxidation
2. Free radical
3. Peroxide
4. Fatliquoring
5. Nitration
6. Sulfation
7. hydroxylic
8. Lubricants
9. Attenuated Total Reflectance - Fourier Transform Infrared Spectroscopy
10. Sheep suet
11. Cow tallow

۱۲. مصاحبه علیرضا کوچکزایی با محمد قاسمی؛ دباغ سنتی، ارتباط شخصی، ۱۳۹۱/۵/۶.

13. Larsen
14. Blaschke
15. Pemberton
16. Nel
17. Henry

18. White Spue

19. Hydroperoxides

20. Soxhlet

21. Dichloromethane Polymerization

۲۲. قهستان خراسان، از کناره شرقی کویر مرکزی و بیابان لوت تا مرزهای سیستان و افغانستان ادامه داشته است. این ناحیه مناطق ترشیز (کاشمر)، زاوه (ترت حیدریه)، خواف، گناباد، زیرکوه، خوسف، بیرجند، طبس گیلکی و طبس مسینان را دربر می گرفته است. قاین مرکز حکومت قهستان بوده و زمانی بزرگ ترین قلعه باطنیان (اسماعیلیه) در آن حوزه قرار داشته است (حاتمی نژاد، ۱۳۸۰: ۸۱).

23. Polymerization

24. Pyrolysis

25. Ionization

26. Metalloprotein

27. Photo-oxidation

28. Lipoxigenase

منابع و مأخذ

- یرتوی، طیبه (۱۳۸۱). *جداسازی و شناسایی ترکیبات آلی*. تهران: دانشگاه پیام نور.
- فمی نفرشی، معصومه و وطن خواه، غلامرضا (۱۳۸۹). بررسی علل خشکی در چرم و درمان چرم های خشک شده. *دوفصلنامه تخصصی دانش مرمت و میراث فرهنگی*. سال پنجم، (۴ و ۵)، ۴۶-۴۲.
- کوچکزیایی، علیرضا (۱۳۹۲). *مطالعه ساختاری آثار چرمی و بررسی روش های مناسب نرم سازی و درمان آنها (نمونه موردی: مشک چرمی منسوب به دوره سلجوقی)*. پایان نامه کارشناسی ارشد، اصفهان: دانشگاه هنر.
- کوچکزیایی، علیرضا؛ احمدی، حسین و محمدی آچالویی، محسن (۱۳۹۱). چرم سازی عصر سلجوقی در قهستان خراسان (شناسایی نوع پوست و عامل دباغی آثار چرمی مکشوفه از محوطه تاریخی قلعه کوه قاین). *پژوهش نامه خراسان بزرگ*. سال سوم، (۷)، ۶۵-۵۳.
- کوچکزیایی، علیرضا؛ محمدی آچالویی، محسن و فرهمندبروجنی، حمید (۱۳۹۳). شناسایی کیفی نوع چرمی مورد استفاده در ساخت یک مشک چرمی منسوب به دوره سلجوقی، به روش ATR-FTIR. *مرمت و معماری ایران*. (۸)، ۶۰-۴۷.
- ملاردی، محمدرضا؛ کارگر بهبهانی، فرحناز (۱۳۸۱). *شیمی و تکنولوژی چرم*. تهران: مبتکران.
- نجفی کوتنائی، حسین؛ حاجیلاری، مهرداد؛ متقی، زهرا و کشه فراهانی، مسعود (۱۳۸۷). *فرایندهای شیمیایی و رنگرزی پوست و چرم*. تهران: جهاد دانشگاهی واحد صنعتی امیرکبیر.
- نواب دانشمند، فریناز و قوامی، مهرداد (۱۳۹۰). بررسی اثر دما و زمان بر تولید و شکست هیدروپراکسیدها در روغن های کانولا و سویا. *علوم غذایی و تغذیه*. سال نهم، (۱)، ۷۲-۶۱.
- Araujo, J.M.A.(2004). *Química de alimentos: Teoria e prática*. Viçosa: Editora UFV.
- Beltran, A.; Ramos, M.; Grané, N.; Martin, M.L. & Garrigos, M.C.(2011). Monitoring the oxidation of almond oils by HS-SPME-GC-MS and ATR-FTIR: Application of volatile compounds determination to cultivar authenticity. *Food Chemistry*. Vol. 126. Issue 2: 603-609.
- Berdeaux, O.; Fontagné, S.; Sémon, E.; Velasco, J.; Sébédio, J. L. & Dobarganes, C.(2012). A detailed identification study on high-temperature degradation products of oleic and linoleic acid methyl esters by GC-MS and GC-FTIR. *Chemistry and Physics of Lipids*. Vol. 165. Issue 3: 338-347.
- Blaschke, K.(2012). Lubricants on vegetable tanned leather: effects and chemical changes. *Restaurator*. Vol. 33. Issue 1: 76-99.
- Crowther, Molly W.(2008), NMR and IR Spectroscopy for the Structural Characterization of Edible Fats and Oils. *Journal of Chemical Education*. Vol. 85. Issue 11: 1550-1554.
- Dréau, Y. L.; Dupuy, N.; Gaydou, V.; Joachim, J. & Kister, J.(2009). Study of jojoba oil aging by FTIR. *Analytica Chimica Acta*. Vol. 642. Issue 1-2: 163-170.
- Florian, M.L.(2006). The mechanisms of deterioration in leather, in: *Conservation of Leather and Related Materials*,

M. Kite and R. Thomson (Eds.), London: Butterworth-Heinemann, pp. 36-57.

- Haas, M.J.(2005). Animal Fats. **In: Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Vol.1 (Edible Oil And Fat Products: Chemistry, Properties, And Health Effects)**, F. Shahidi (Ed), 6th Edition. John Wiley & Sons, Inc, pp: 161-212.
- Henry, A.; DePhillips, Jr.; & Michele L. Mader.(1995). Identification of Spue on Leather-Bound Library Books in the Watkinson Library of Trinity College, Hartford, Connecticut. **Leather Conservation News**. Vol. 11. Issue 1-2: 8-10.
- Larsen, R.; Vest, M.; Poulsen, D.V.; Kejser, U.B. & Jensen, A.L.(1997). Amino acid analysis: collagen in vegetable tanned leather. **In: Environment Leather Project: Deterioration and Conservation of Vegetable Tanned Leather**. The Royal Danish Academy of Fine Arts, School of Conservation. pp. 39-68.
- Max, J. J. & Chapados, C.(2004). Infrared spectroscopy of aqueous carboxylic acids: comparison between different acids and their salts. **Journal of Physical Chemistry A**. Vol. 108. Issue 16: 3324-3337.
- Megahed, M. G.; Nashy, El-Shahat H. A. & Al-Ashkar E. A.(2011). Evaluation of fried edible oil and determination of trace elements content by FAAS. **Agriculture and biology journal of north America**. Vol. 2. Issue 4: 687-692.
- Moreno, M.C.M. M.; Olivares, D. M.; Lopez, F.J. A.; Adelantado, J.V. G. & Reig, F. B.(1999). Determination of unsaturation grade and trans isomers generated during thermal oxidation of edible oils and fats by FTIR. **Journal of Molecular Structure**. Vol. 482-483: 551-556.
- Muik, B.; Lendl, B.; Molina-Diaz, A. & Ayora-Canada, M.J.(2005). Direct monitoring of lipid oxidation in edible oils by Fourier transform Raman spectroscopy. **Chemistry and Physics of Lipids**. Vol. 134. Issue 2: 173-182.
- Muik, B.; Lendl, B.; Molina-Diaz, A.; Valcarcel, M. & Ayora-Canada, M. J.(2007). Two-dimensional correlation spectroscopy and multivariate curve resolution for the study of lipid oxidation in edible oils monitored by FTIR and FT-Raman spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**. Vol. 593. Issue 1: 54-67.
- Navarra, G.; Cannas, M.; D'Amico, M.; Giacomazza, D.; Militello, V.; Vaccaro, L. & Leone, M.(2011). Thermal oxidative process in extra-virgin olive oils studied by FTIR, rheology and time-resolved luminescence. **Food Chemistry**. Vol. 126. Issue 3: 1226-1231.
- Pemberton, Briony. Nel, Petronella.(2008). Identification of a white substance on 20th century leather bindings. **AICCM Bulletin**. Vol 31. pp 28-34
- Pinto, R. C.; Locquet, N.; Eveleigh, L. & Rutledge, D.N.(2010). Preliminary studies on the mid-infrared analysis of edible oils by direct heating on an ATR diamond crystal. **Food Chemistry**. Vol. 120. Issue 4: 1170-1177.
- Robinson, Neil.(1998). Monitoring Oil Degradation with Infrared Spectroscopy. **Wear Check-Technical Bulletin**. Issue 18.
- Rohman, A.; Che Man, Y. B.; Ismail, A. & Hashim, P.(2011). Monitoring the oxidative stability of virgin coconut oil during oven test using chemical indexes and FTIR spectroscopy. **International Food Research Journal**. 18: 303-310.
- Santos, L.M.; Gutterres, M.; Aquim, P.M. & Priebe, G.(2005). Influence of fats during leathermaking. **2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering, 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering**. Village Rio das Pedras, Club Med, Rio de Janeiro.
- Soest, H.A.B.T.van; Stambolov. P. & Hallebeek, B.(1984). Conservation of Leather. **Studies in Conservation**. Vol. 29. Issue 1: 21-31.
- Swern, D.; Formo, M.W.; Jungermann, E.; Norris, F.A. & Sonntag, N.O.V.(1979). **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. Daniel Swern (eds.). Volume 1. 4th edition. 136 -140, 144-149.
- Thomson, R.(1998). Leather Working Processes, in: **Leather and fur: aspects of early medieval trade and technology**, E. Cameron (Ed), London: Archetype Publications, pp. 1-10.
- Van De Voort, F.R. & Sedman, J.(2006). FTIR Condition Monitoring of In-Service Lubricants: Ongoing Developments and Future Perspectives. **Tribology Transaction**. Vol. 49: 410-418
- Vlachos, N., Skopelitis, Y., Psaroudaki, M., Konstantinidou, V., Chatzilazarou, A. & Tegou, E. (2006). Applications of Fourier transform-infrared spectroscopy to edible oils. **Analytica chimica acta**. Vol. 573-574 Issue 28: 459-465.
- Wanasundara, U.N. & Shahidi, f.(1993). Application of NMR spectroscopy to assess oxidative stability of canola and soybean oils. **Journal of Food Lipids**. Vol. 1, Issue 1: 15-24.
- Zati-Hanani, S.; Adnan, R.; Latip, A.F.A. & Sipaut, C.S.(2011). Synthesis, characterization and thermal properties of two novel lanthanide 2,2'-Biquinoline-4,4'-Dicarboxylate complexes. **Sains Malaysiana**. Vol. 40. Issue 9: 999-1006.



Received: 2014/06/22

Accepted: 2014/03/16

Degradation Assessment of the Excess Residual Fat in the Historic Leather using ATR-FTIR (Case Study: The Leather Bag attributed to the Seljuk Period)

Alireza Koochakzai* Hossein Ahmadi**
Mohsen Mohammadi Achachluei***

Abstract

3 One of the main reasons for the historic leather samples becoming dry and brittle is the degradation of the excess residual fat in their structure; however, this subject has not been well-established so far. Therefore, in order to facilitate the grounds for an optimum conservation encounter, with the aim of understanding the harms imposed on the leather samples, characterizing the degradation process of the leather's fat, as an important additive compound used in the leather making process, is significant and necessary. Thus, in this research, the excess residual fat in seven historic leather samples, belonging to a leather bag, discovered in Ghayen's Ghal'e-Kuh historic site and attributed to the Seljuk period, was examined for the structural degradation assessment. For this reason, after having extracted the samples' excess residual fat by dichloromethane solvent using the Soxhlet extraction apparatus, the structural assessment was done through the Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR) technique. This method is useful for investigating the fat's structural properties and their alterations, because it could demonstrate fat's structural and molecular features based on the molecular vibrations of the structural bands. In addition, the mutton suet was simultaneously evaluated for its infrared spectrum so that it could be compared with the case study fat samples. According to the results, all samples were oxidized, and this degradation resulted in the fat's structural alteration and production of the secondary compounds such as ketones, aldehydes, alcohols and carboxylic acids. Moreover, in addition to the oxidation, in some samples the nitration and sulfating of the fat were observed too. Accordingly, oxidation and degradation of the excess residual fat is characterized as the major factors of the severe dryness in the leather samples. More so, the fat oxidation products are also involved in the decay of the protein structures in the leather's fat and subsequently extend its degradation.

Keywords: Pathology, historic leather, excess residual fat, oil degradation, oil oxidation, spectral characteristics, ATR-FTIR

* PhD student in Conservation of Cultural- Historic Properties, Faculty of Conservation, Art University of Isfahan, Isfahan, IRAN, Tel: +989155065409, Email: alireza.k.1989@gmail.com

** Associate professor in Conservation of Cultural- Historic Properties, Faculty of Conservation, Art University of Isfahan, Isfahan, IRAN, Email: h.ahmadi@au.ac.ir

*** Assistant professor in Archaeometry, Faculty of Conservation, Art University of Isfahan, Isfahan, IRAN, Email: mohsen.mohammadi@au.ac.ir