شناسایی تانن های گیاهی در چرم های تاریخی به روش طیف سنجی ATR-FTIR و آزمون نقطه ای
(مطالعه موردی یک مشک چرمی مکشوفه از قلعه کوه قاین)

علیرضا کوچکزایی[1] ، دکترحسین احمدی[2] ، محسن محمدی آچاچلویی[3]

۱- دانشجوی دکترا مرمت اشیاء فرهنگی و تاریخی، دانشگاه هنر اصفهان،(نویسنده ی مسئول)

۲- استادیار، گروه مرمت اشیاء فرهنگی و تاریخی، دانشگاه هنر اصفهان.

۳- دانشجوی دکترا مرمت اشیاء فرهنگی و تاریخی، دانشگاه هنر اصفهان.

(تاریخ دریافت مقاله: ۹۳/۲/۶ ، تاریخ پذیرش نهایی: ۹۳/۶/۶)

چکیده:

تانن های گیاهی مهمترین عامل دباغی آلی در فراوری چرم های تاریخی به شمار می روند. شناخت نوع تانن، نه تنها در روشن شدن ترکیب شیمیایی، فناوری تولید و وضعیت ساختاری چرم حائز اهمیت است، بلکه به منظور ارزیابی تناسب چرم های دباغی گیاهی جدید برای مقاصد حفاظتی نیز کارایی دارد. از طرفی ارزیابی های پیشین نشان داده است که خصوصیات شیمیایی تانن، نقش مهمی در ثبات و پایداری چرم و آسیب های وارد به آن دارد. از این رو مسئله پیش رو در بررسی چرم های دباغی گیاهی، شناخت نوع تانن مورد استفاده در فراوری آنها است. به طور کلی تانن ها به دو دسته ی هیدرولیز شونده و متراکم شونده طبقه بندی می شوند؛ که هر یک از این دو گروه، ویژگیهای متمایزی در چرم ایجاد می کند. بر این اساس هدف از این پژوهش شناسایی نوع تانن های مورد استفاده درساخت یک مشک چرمی منسوب به دوره ی سلجوقی و مکشوفه از محوطه ی تاریخی قلعه کوه قاین، به عنوان نمونه ی موردی است. این مشک از شکل های مختلفی از چرم تشکیل شده و بر این اساس، ۸ نمونه از چرم های آن مورد بررسی قرار گرفتند. در این راستا پس از استخراج تانن از ساختار نمونه ها، از آزمون های نقطه ای جهت شناسایی تانن و الاگی تانن ها استفاده شد. همچنین از طیف سنجی انعکاس کل تضعیف شده مادون قرمز تبدیل فوریه (ATR-FTIR) به منظور بررسی ساختار تانن ها و شناسایی دقیق تر آنها استفاده گردید.بر اساس نتایج حاصل، تمام نمونه ها حاوی تانن های گیاهی به عنوان عامل دباغی بودند. بررسی نوارهای جذبی عصاره های استخراجی نیز نشان داد که عامل دباغی مورد استفاده، حاوی هر دو گروه متراکم شونده و هیدرولیز شونده بوده و در برخی موارد، امکان حضور جزئی زیر گروه های الاگی و گالوتانن نیز وجود دارد.

واژه های کلیدی:

قلعه کوه قاین، چرم های تاریخی، مشک چرمی، دباغی گیاهی، تانن، ATR-FTIR

* تلفن: ۰۹۱۵۵۰۶۵۴۰۹ Email: alireza.k.1989@gmail.com

** تلفن: ۰۹۱۳۳۶۹۲۷۹۳ Email: h.ahmadi@aui.ac.ir

*** تلفن: ۰۹۱۲۳۰۸۳۷۴۱ Email: mohsen.Mohammadi@aui.ac.ir

مقدمه

تبدیل پوست خام به چرم و یا به عبارتی فرایند چرم سازی از جمله کهن ترین فناوری های بشر است، (ملاردی و کارگر بهبهانی ۱۳۸۱: ۱۹). از این رو آثار چرمی بخش قابل ملاحظه ای از اشیاء تاریخی موجود در موزه ها و آرشیوها را تشکیل می دهند. مهمترین مرحله ی چرم سازی را می توان دباغی یا پوست پیرایی دانست. دباغی یک فرایند شیمیایی است که روند طبیعی تخریب پوست خام را متوقف می کند (Dirksen 1997). در واقع فرایندی فیزیک وشیمیایی[۱] برای تبدیل پوست به چرم، و یا تبدیل کالایی با ارزش اما فاسد شدنی به کالایی فساد ناپذیر، ماندنی، با ارزش بسیار بیشتر و مورد نیاز جامعه است،(ملاردی و کارگر بهبهانی، ۱۳۸۱: ۹۲). بررسی روش های دباغی و فراوری آثار چرمی تاریخی، اطلاعات مفیدی در جهت روشن شدن خاستگاه شی، فرایند تولید آن و حساسیت به انواع خاصی از آسیب را دراختیار قرار می دهد (Thomson ،2006 :64). روش های دباغی بسیار متنوع هستند و یکی از قدیمی ترین شیوه ها، دباغیِ با دود است. اما به طور کلی تا قرن نوزدهم میلادی معمولاً از سه عامل دباغی گیاهی، زاج [۲]و روغن ماهی استفاده می شد،(لیه ناردی و وان دم، ۱۳۷۴: ۵۵-۵۴) که در این میان، دباغی گیاهی پر کاربردترین روش بود.آغاز دباغی گیاهی به پیش از تاریخ باز می گردد. آثار چرمی به دست آمده در مصر و بررسی آنها نشان دهنده ی استفاده از این شیوه از ۱۵۰۰ سال قبل از میلاد در دباغی چرم است(Ludwick ،2012 :4).

در طبیعت، بسیاری از گیاهان حاوی ترکیبات پلی فنولیک[۳] هستند که می توانند به عنوان عامل دباغی استفاده شوند. معمولاً تمام تانن های گیاهی دارای ویژگی های خاص و مشترکی هستند، کمی اسیدی اند و توانایی اتصال به آلبومین[۴]، ژلاتین و آلکالوئیدهای[۵]مختلف را دارند و محلول آبی آنها طبیعت کلوئیدی[۶] دارد (Ludwick ،2012 :4).تانن ها در تمام دوره های زندگی گیاه به مقدار مختلف در شاخ و برگ آن وجود دارند و به طور معمول بیشتر از گیاهانی مانند بلوط، سماق، انار و اقاقیا جهت دباغی استفاده می شده است، (ملاردی و کارگر بهبهانی، ۱۳۸۱: ۱۱۹-۱۱۸).به طور کلی تانن ها را در دو دسته ی هیدرولیز شونده[۷] و متراکم شونده[۸] طبقه بندی می کنند،(Covington, 2006: 23). آزمون شناسایی تانن رویه ای نسبتاً متداول در زمینه ی حفاظت از چرم است که می تواند منجر به شناخت بهتر و روشن تر از فرایند دباغی پیشینیان شود. ارزیابی تانن نه تنها از جنبه روشن شدن ترکیب شیمیایی، فناوری تولید و وضعیت ساختاری چرم حائز اهمیت است، بلکه به منظور ارزیابی تناسب چرم های دباغی گیاهی جدید برای مقاصد حفاظتی نیز کارایی دارد. از طرفی ارزیابی های پیشین نشان داده است که خصوصیات شیمیایی تانن نقش مهمی در ثبات و پایداری چرم دارد. به عنوان مثال چرم های دباغی شده با تانن های متراکم شونده مستعد جذب آلاینده های هوا همچون دی اکسید گوگرد هستند که یکی از مهمترین عوامل تخریب چرم و تشدیدکننده هیدرولیز اسیدی کلاژن است (Falcão&Araújo, 2011). از این رو در این پژوهش نیز، یک مشک چرمی تاریخی منسوب به دوره ی سلجوقی، با هدف شناسایی عامل دباغی گیاهی و تانن های موجود در ساختار چرم های تشکیل دهنده ی آن به روش آزمون نقطه ای و طیف سنجی انعکاس کل تضعیف شده مادون قرمز تبدیل فوریه[۹] (ATR-FTIR) مورد بررسی قرار گرفت. این اثر که متشکل از چند شکل چرم با ویژگی های مختلف است، در جریان آواربرداری سال ۱۳۸۵ محوطه قلعه کوه قاین، واقع در استان خراسان جنوبی، همراه با تعدادی شی چرمی دیگر کشف شده بود. با توجه به ویژگی های مختلف چرم های مورد استفاده در ساخت مشک، که گویای فرایند فراوری متفاوت آن هاست؛ بررسی آن و سایر آثار چرمی قلعه کوه قاین، می تواند نتایج مستندی در روشن شدن بهتر شیوه ی فراوری چرم در عصر سلجوقی و خصوصاً در ناحیه قهستان فراهم آورد، که این مسأله لزوم مطالعه این نمونه ها را آشکار می سازد.

پیشینه پژوهش

پیرامون بررسی تانن ها در آثار چرمی تاریخی، گزارش های متعددی منتشر شده است. دریل مورای[۱۰] (۲۰۰۲) و فالکائو و آراوجو[۱۱] (۲۰۱۱)، از آزمون های نقطه ای[۱۲] در بررسی و شناسایی تانن های گیاهی در چرم های تاریخی و جدید استفاده کردند. پویکا و همکاران[۱۳] (۲۰۰۶)، با اشاره به محدودیت های روش های سنتی، به استفاده از طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه[۱۴](FTIR)در شناسایی تانن ها در چرم های تاریخی پرداختند؛ که البته به منظور تأیید نتایج، لزوم استفاده از روش های دستگاهی چون طیف سنجی چرمی[۱۵] نیز پیشنهاد شده است. کارایی روش های طیف سنجی[۱۶] در شناسایی عوامل دباغی گیاهی در آثار چرمی نیز توسط گیورگینکا و همکاران[۱۷] (۲۰۰۷) مورد ارزیابی قرار گرفت و ویژگی های آنتی اکسیدانی تانن ها نیز به روش نورتابی شیمیایی [۱۸]بررسی شد. در سال ۲۰۱۳ نیز فالکائو و آراوجو، از طیف سنجی انعکاس کل تضعیف شده مادون قرمز تبدیل فوریه (ATR-FTIR) و طیف سنجی مرئی-فرابنفش[۱۹] (UV-Vis) همراه با آزمون های نقطه ای در بررسی تانن های موجود در چرم های دباغی گیاهی استفاده کردند.این دو در ادامه مطالعات خود نیز،به شناسایی تانن های گیاهی در یک نمونه موردی مربوط به قرن نوزدهم میلادی و با استفاده از طیف سنجیATR-FTIRپرداختند،(Falcão&Araújo,2014). پیرامون مشک چرمی مورد مطالعه در این پژوهش نیز، پیش از این بررسی ها توسط نگارنگان صورت گرفته است.مطالعه یک نمونه از چرم های تشکیل دهنده ی این اثر که در این مقاله تحت

عنوان چرم بدنه مشک نامگذاری شده است؛ گویای استفاده از پوست بز مو زدایی شده با آهک و دباغی گیاهی بود،(کوچکزایی و همکاران:۱۳۹۲). از سوی دیگر بررسی چربی آزاد موجود در ساختار این نمونه، نشان دهنده ی استفاده از چربی حیوانی در فرایند روغن دهی آن بود،(کوچکزایی و همکاران:۱۳۹۳). همچنین مطالعه برخی از آثار کشف شده همراه با اثر، با استفاده از آزمون نقطه ای و بررسی آرایش حفرات پیاز مو، نشان داد که بیشتر آثار چرمی محوطه ی تاریخی قلعه کوه قاین، حاصل از پوست بز و دباغی گیاهی هستند،(کوچکزایی و همکاران:۱۳۹۱).

روش پژوهش

در این پژوهش، روش یافته اندوزی آزمایشگاهی، میدانی و اسنادی و شیوه ی تحلیل و استنتاج داده ها مقایسه ای و کمّی است. همچنین فرایند آزمایش های مورد استفاده در پژوهش، در بخش مواد و روش ها شرح داده شده است.

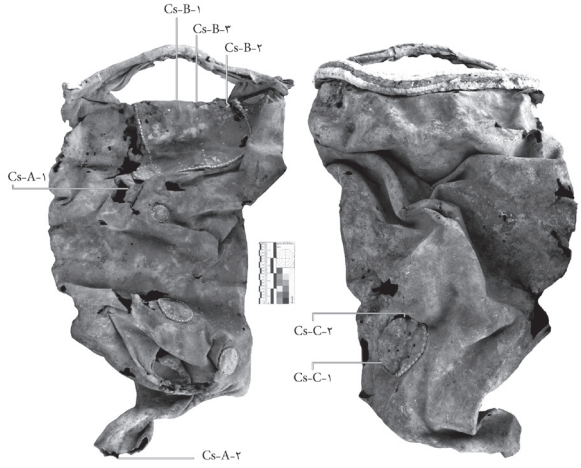
مواد و روشها

نمونه های مورد مطالعه

در این پژوهش، عامل دباغی گیاهی موجود در ساختار چرم های یک مشک آب منسوب به دوره ی سلجوقی مورد بررسی قرار گرفت. این اثر، حاصل از آواربرداری سال ۱۳۸۵ محوطه ی تاریخی قلعه کوه قاین در استان خراسان جنوبی بوده و در حال حاضر، تحت مالکیت اداره کل میراث فرهنگی، صنایع دستی و گردشگری این استان واقع در بیرجند است،(تصویر ۱). با توجه به استفاده از شکل های مختلف چرم از نظر ویژگی های ظاهری در ساخت مشک، نمونه هایی از بخش های مختلف و متمایز از یکدیگر، مورد بررسی قرار گرفتند؛ که کد نمونه ها، موقعیت و ویژگی آنها در شکل و جدول۱، ارائه شده است.

آماده سازی و استخراج تانن از ساختار چرم

به منظور آماده سازی نمونه ها، ابتدا اقدام به پاکسازی و شست و شوی آنها با آب مقطر شد تا ترکیبات ناخواسته محیطی حذف گردند. سپس بر اساس روش پیشنهادی فالکائو و آراوجو (۲۰۱۳) از الیاف جدا شده از لایه ی رتیکولار [۲۰]چرم جهت استخراج تانن ها و مواد محلول استفاده شد. الیاف با ابعاد کوچک و تفکیک شده از هم (در حدود ۵۰ میلی گرم)، به مدت ۴۸ ساعت در ۵ میلی لیتر محلول آبی استون (با نسبت ۱:۱ حجمی) و در دمای محیط،قرار گرفتند. محلول در طول زمان استخراج و با استفاده از یک دستگاه تکان دهنده[۲۱] به هم زده میشد. پس از اتمام استخراج، از کاغذ صافی واتمن[۲۲] جهت جداسازی الیاف و محلول مورد نیاز، استفاده شد. بخشی از محلول جهت آزمون نقطه ای و بخشی دیگر پس از خشک شدن و رطوبت زدایی به



تصویر ۱- مشک چرمی و موقعیت نمونه های مورد بررسی. (تصویر از نگارنده)

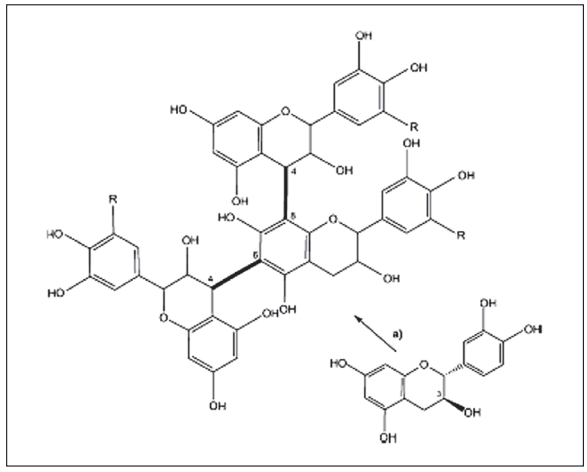
جدول ۱- کد و ویژگی های نمونه های مورد بررسی. (مأخذ: نگارندگان)

اثر	محل نمونه برداری	موقعیت نمونه چرم	کد نمونه	رنگ چرم
نمونه موردی: مشک چرمی (Cs)	چرم بدنه (A)	بخش میانی مشک (۱)	Cs-A-۱	قهوه‌ای تیره، سطح کاملاً سیاه
		بخش دهانه‌ی مشک(۲)	Cs-A-۲	
	وصله سیاه (D)	وصله‌ی بیرونی	Cs-D	
	چرم تولک (B)	تولک بیرونی (۱)	Cs-B-۱	
		تولک داخلی (۲)	Cs-B-۲	
		بین دو تولک (۳)	Cs-B-۳	
	وصله قرمز (C)	وصله‌ی بیرونی (۱)	Cs-C-۱	قهوه‌ای کرم، با سطح مایل به قرمز
		وصله‌ی داخلی (۲)	Cs-C-۲	

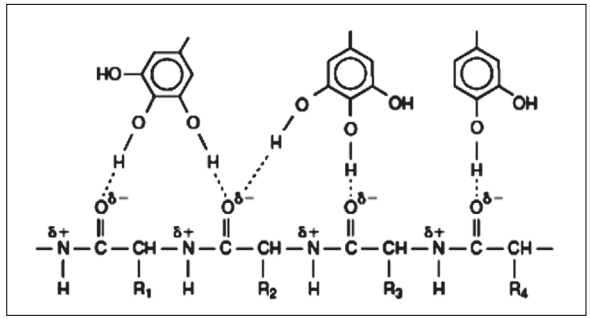
مدت ۴۵ دقیقه و دمای ۷۰ درجه سانتیگراد در آون، برای آزمون ATR-FTIR مورد استفاده قرار گرفت.

آزمون نقطه ای شناسایی تانن های گیاهی

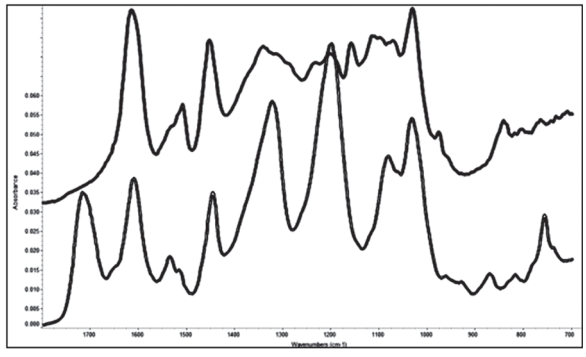
جهت بررسی وجود تانن گیاهی در ساختار نمونه ها، از آزمون نقطه ای با استفاده از معرف کلرید آهن(III)[۲۳] استفاده شد. بدین منظوربه بخشی از محلول استخراجی،چندقطره معرف ۲ درصدکلرید آهن(III) (محصول شرکتMERCKآلمان) در آب (وزنی/حجمی) افزوده شد؛که حضورتانن های گیاهی همراه با تشکیل یک رنگ آبی یا سبز مایل به سیاه است (Falcão&Araújo, 2011; Thomson, 2006: 59).تانن های هیدرولیز شونده با کلرید آهن(III)ایجاد رنگ آبی- سیاه می کنند، در حالی که تانن های متراکم شونده، رنگ سیاه مایل به سبز ایجاد می کنند،(Rangari, 2007; Florian, 1984). حضور الاگیتانن ها[۲۴] نیز با استفاده از آزمون نقطه ای مورد ارزیابی قرار گرفت. بدین منظور ۲ میلی لیتر پیریدین [۲۵]و سپس ۱۵۰ میکرو لیتر اسید کلریدریک ۳۷٪ به حدود ۵ میلی گرم از



تصویر ۲-ساختار عمومی تانن های متراکم شونده، تشکیل شده از مونومرهای فلاوان-۳-اول. (Falcão & Araújo, 2013)



تصویر ۳-پیوندهای هیدروژنی بین پلیفنول ها و اتصالات پپتید در پروتئین. (27: Covington ,2006)



تصویر ۴-طیف های ATR-FTIR تانن های متراکم شونده (بالا) و هیدرولیز شونده (پایین) بر اساس مطالعات (Falcão & Araújo, 2013)

الیاف چرم افزوده و ترکیب به مدت ۵ دقیقه در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد، گرم شد. پس از آن ۱۵۰ میکرو لیتر محلول آبی ۱٪ سدیم نیتریت[۲۶] (وزنی/حجمی) به ترکیب افزوده شد. سپس ترکیب حاصل، به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت؛ که حضور الاگیتانن همراه با ایجاد رنگ آبی خواهد بود،(Falcão & Araújo, 2011).

طیف سنجی ATR-FTIR

بدین منظور از دستگاه FTIR Spectrometer مدلNicolet ۴۷۰ Nexusساخت شرکتThermo Nicoletآمریکا، متصل به نرم افزار OMNIC، مجهز بهPIKE MIRacle attenuated total reflectance (ATR) با سطح آنالیزور کریستال ZnSe، استفاده شد. کلیه طیف ها در این پژوهش به روش طیف سنجی انعکاس کل تضعیف شده مادون قرمز تبدیل فوریه (ATR-FTIR)و طی ۳۲ پیمایش با تفکیک پذیری[۲۷] $4cm^{-1}$ در محدوده $600cm^{-1}$ تا $4000cm^{-1}$ ثبت شدند. قبل از هر آنالیز، دستگاه با طیف هوا به عنوان زمینه، کالیبره می شد.

تعیین pH نمونه های چرم

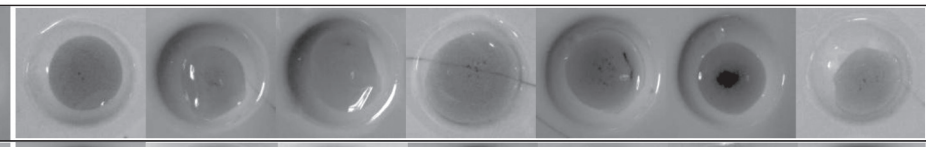
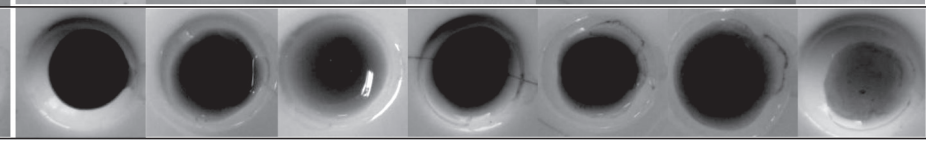
جهت سنجش pH بر اساس روش پیشنهادی سوئست و همکاران (۱۹۸۴) اقدام شد. نمونه ها تا حد امکان به قطعات کوچکتر تقسیم شده و در یک فلاسک قرار گرفتند.سپس بیست برابر وزن نمونه، آب مقطر با اسیدیته ی ۷ به فلاسک افزوده و چندین بار به شدت تکان داده شد ودر ادامه به مدت ۱۸ ساعت در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد، قرار گرفت. در پایان این زمان، بار دیگر ظرف نمونه تکان داده شد و پس از آن به مدت ۱۰ دقیقه ثابت قرار گرفت و آب درون فلاسک جدا شده و اسیدیته آن به وسیله pH متر استاندارد اندازه گیری شد. بدین منظور، از دستگاه pH متر Metrohm مدل ۷۴۴ استفاده گردید.

نتایج و بحث

استفاده از پوست در آثار تاریخی، به صورت پوست خام و یا دباغی شده است. بر اساس نتایج حاصل از آزمون نقطه ای کلرید آهن(III)بر روی الیاف نمونه ها، کلیه ی آنها دارای عامل دباغی گیاهی هستند. آغاز دباغی گیاهی به پیش از تاریخ باز می گردد. انسان های نخستین در همه جای زمین و از دوره های گذشته، با استفاده از مواد گیاهی در دسترس، روش های پوست پیرایی گیاهی را گسترش دادند. دسترسی کافی به گیاهان دارای این ویژگی و سادگی کاربرد آنها، به پیشرفت سریع صنعت چرم سازی با مواد گیاهی کمک بسیار کرد، (ملاردی و کارگر بهبهانی، ۱۳۸۱: ۱۲۰).

با توجه به رنگ محلول پس از آزمون، عصاره استخراجی

جدول ۲- میزان بقای تانن در ساختار نمونه های چرم، بر اساس بررسی کیفی میزان تغییر رنگ پس از افزودن معرف. (مأخذ: نگارندگان)

	کد نمونه							
	Cs-A-۱	Cs-A-۲	Cs-B-۱	Cs-B-۲	Cs-C-۱	Cs-C-۲	Cs-B-۳	Cs-E
شدت تغییر رنگ	++	++++	++++++	++++++	++++	++++++	++++++++	+
قبل از افزودن معرف								
پس از افزودن معرف								
pH	۶/۰۵	۵/۶۴	۵/۱۳	۵/۶۵	۵/۱۳	۵/۰۵	۵/۳۶	۵/۵۳

احتمالاً حاوی میزان زیادی از تانن های متراکم شونده است. علاوه بر این می توان گفت تقریباً نمونه ها یا فاقد الاگیتانن بوده و یا میزان کم این نوع تانن، مانع شناسایی آن به روش آزمون نقطه ای شده است. تانن های متراکم شونده بر پایه ی سیستم حلقه فلاونوئیدی[۲۸] هستند(Covington ,2006: 25). این تانن ها فلاونوئیدهای پلیمری یا الیگومری شامل واحدهای فلاوان-۳-اول (کاتچین)[۲۹] هستند که معمولاً با پیوندهای C4→C8و در برخی موارد C4→C6 به یکدیگر متصل می شوند، (تصویر۲)، (Falcão&Araújo, 2013).

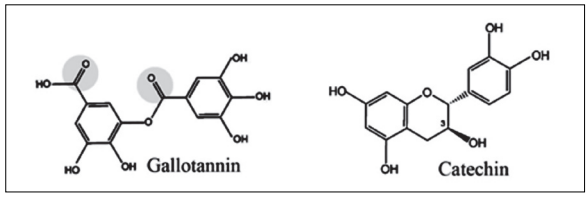
تانن های گیاهی به وسیله ی ایجاد پیوندهای هیدروژنی با اتصالات پپتید کلاژن، منجر به دباغی چرم می شوند،(تصویر۳) وعموماً دمای جمع شدگی[۳۰] الیاف را تا ۸۵-۸۰ درجه سانتی گراد افزایش می دهند، (Covington, 2006: 26).

از این رو بر اساس نتایج آزمون های نقطه ای که در جدول ۲، ارائه شده است؛عامل دباغی نمونه های بررسی شده، تانن های گیاهی بوده و بر اساس ارزیابی کیفی تغییر رنگ،میزان تانن های باقیمانده درقسمتهای مختلف مشک متفاوت است. براساس نتایج این جدول و آزمون انجام شده بر روی چرم قسمت دهانه ی مشک (Cs-A-2) و قسمت میانی آن (Cs-A-1)، میزان تانن های موجود در بخش دهانه، به مراتب بیشتر است؛ و احتمالاً علت آن استفاده ی زیاد از مشک است. بخش دهانه ی مشک که معمولاً تماس کمتری با آب دارد، میزان بیشتری از عامل دباغی را در خود حفظ می کند. از این رو به احتمال زیاد مشک در بازه ای از زمان، مورد استفاده قرار می گرفته است.

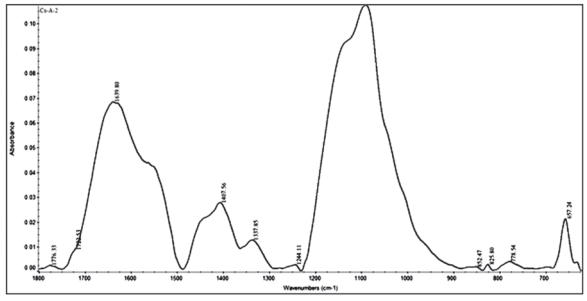
با توجه به امکان خروج آرام تانن از ساختار چرم، بخش زیادی از عامل دباغی از ساختار نمونه ها خارج شده است و با در نظر گرفتن این موضوع و مدفون بودن طولانی مدت اثر در خاک و همچنین تأثیر شرایط تدفین بر آن، شناسایی دقیق نوع تانن با استفاده از این شیوه، چندان قابل اطمینان نیست. از این رو جهت ارزیابی دقیقتر از طیف سنجیATR-FTIRاستفاده شد. همان طور که گفته شد،تانن های گیاهی دارای ساختاری پلیفنولیک هستند(Covington ,2006 :23). تانن های هیدرولیز شونده، گالو[۳۱] و الاگی تانن ها در طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه، معمولاً دو طیف مشخص در ۱۷۳۱-۱۷۰۴ وcm^{-1} ۱۳۲۵-۱۳۱۷ دارند که مربوط به گروه کربونیل و C-O در استر است. به علاوه بررسی های فالکائوو آراوجو(۲۰۱۳) نشان دهنده ی وجود طیف هایی ضعیف در ۱۰۸۸-۱۰۸۲، ۸۷۲-۸۷۰ وcm^{-1} ۷۶۳-۷۵۸ در بررسی گالوتانن ها و ۱۶۱۵-۱۶۰۶، ۱۵۱۸-۱۵۰۷، ۱۴۵۲-۱۴۴۶، ۱۲۱۱-۱۱۹۶وcm^{-1} ۱۰۴۳-۱۰۳۰ برای الاگیتانن ها بود. طیف خاص تانن های متراکم شونده معمولا در ۸۴۴-۸۴۲،۹۷۶، ۱۱۱۶-۱۱۱۰، ۱۱۶۲-۱۱۵۵ و cm^{-1} ۱۲۸۸-۱۲۸۲ است (Falcão&Araújo, 2013) وبه طور کلی ساختار تانن ها معمولاً در ناحیه یcm^{-1} ۱۳۸۴ مربوط به OH فنول ها و در محدوده ی ۱۷۲۰ تاcm^{-1} ۱۷۵۰ وابسته به پیوند C=O و همچنین در حدودcm^{-1} ۱۵۸۵ برایC-C حلقه بنزن [۳۲]دارای جذب است، (Puică et al.2006)، (تصویر ۴).

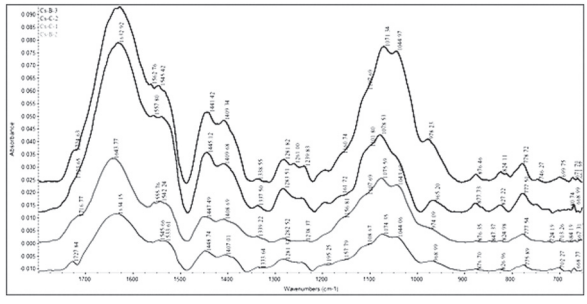
در تصویر ۵، ساختار کاتچین و گالوتانن به عنوان تانن های شاخص از دو گروه متراکم شونده و هیدرولیز شونده قابل مشاهده اند. بر این اساس می توان گروه کربونیل را به عنوان گروه شاخص در ساختار تانن های هیدرولیز شونده دانست. پیش از این گفته شد که این گروه در طیف مادون قرمز تبدیل فوریه در حدودcm^{-1} ۱۷۵۰-۱۷۲۰ دارای جذب است.

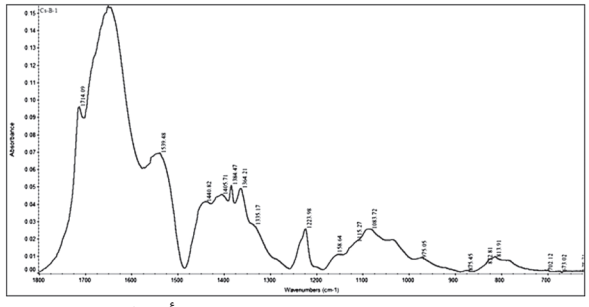
نمونه ی مورد مطالعه با توجه به کاربری آن، در تماس مستقیم با آب بوده و با درنظر گرفتن امکان خروج آرام تانن از ساختار چرم (NPS 1996, S: 4) و مدفون بودن طولانی مدت مشک و تأثیرات محیط تدفین بر آن ، نمی توان انتظار مشاهده ی



تصویر ۵- ساختار دو تانن کاتچین و گالوتانن. (Falcão & Araújo, 2011)


تصویر ۶- طیف ATR-FTIR نمونه استخراجی Cs-A-2. (مأخذ: نگارندگان)


تصویر ۷- طیف های ATR-FTIR نمونه های استخراجی Cs-B-2,3 و Cs-C-1,2. (مأخذ: نگارندگان)


تصویر ۸- طیف ATR-FTIR نمونه استخراجی Cs-B-1. (مأخذ: نگارندگان)

جذب های واضح و مشابه تانن های خالص را داشت. اما نوارهای جذبی عصاره نمونه های چرم در شکلهای۶، ۷ و ۸ بررسی شده اند. در نمونه ی Cs-A-2 با توجه به تماس مستقیم با آب در زمان استفاده و خاک در زمان مدفون بودن، بخش قابل توجهی از تانن ها از ساختار چرم خارج شده است، که نتیجه ی آن کاهش شدت جذب در نواحی مربوط به ساختار پلیفنولیک تانن ها است. با در نظر گرفتن جذب در ناحیه cm^{-1} ۱۲۰۰-۹۰۰، این نمونه بیشتر دارای تانن های متراکم شونده است و بر اساس جذب جزئی در cm^{-1} ۱۷۲۲ احتمال وجود میزان بسیار کمی از تانن های هیدرولیز شونده در ساختار چرم نیز وجود دارد، (تصویر ۶).

با توجه به شدت نوارهای جذبی طیف مربوط به نمونه ی Cs-B-2 که در شکل ۷ ارائه شده است و تغییر رنگ حاصل از افزودن معرف، میزان بقای تانن در ساختار این نمونه، به مراتب بیشتر از نمونه ی Cs-A-1 و Cs-A-2 است. بررسی نوارهای جذبی این نمونه گویای جذب شاخص در ۱۲۸۱ و cm^{-1} ۹۶۹ و طیف هایی در۱۱۵۸ و cm^{-1} ۱۱۰۸و جذب جزئی در حدود cm^{-1} ۸۵۱-۸۱۷ است. بر اساس آنچه گفته شد، این نوارهای جذبی مربوط به ساختار تانن های متراکم شونده هستند. از طرفی با توجه به جذب در ۱۷۲۸ و cm^{-1} ۱۳۳۳، نمونه حاوی تانن های هیدرولیز شونده نیز است. نوارهای جذبی نمونه های Cs-C-1، Cs-C-2 و Cs-B-3 تقریباً مشابه با نمونه ی Cs-B-2 است، هرچند شدت آنها در برخی موارد کاهش یافته، با این وجود در این نمونه ها نیز تانن های مورد استفاده حاوی هر دو گروه متراکم شونده و هیدرولیز شونده هستند.

بر اساس نوارهای جذبی، خالص ترین عصاره در میان نمونه های استخراجی، مربوط به Cs-B-1 است. در این نمونه جذب در نواحی ۸۳۳، ۹۷۵، ۱۱۱۵ و cm^{-1} ۱۱۶۰ مربوط به تانن های متراکم شونده است و ۱۳۳۵ و cm^{-1} ۱۷۱۴ نیز اشاره به تانن های هیدرولیز شونده دارند،(تصویر ۸).

نتیجه گیری

شناسایی عامل دباغی در چرم های تاریخی، در روشن شدن فرایند تولید چرم و نیز آسیب های وارد به آن، اهمیت بسیاری دارد. بر اساس نتایج حاصل از آزمون های نقطه ای، در تمام چرم های تشکیل دهنده ی مشک مورد مطالعه، از تانن های گیاهی به عنوان عامل دباغی، استفاده شده است. این آزمون نشان داد که میزان تانن های باقیمانده در نمونه ها و نیز بخشهای مختلف چرم بدنه، متفاوت است؛ که این موضوع احتمالاً به سبب شرایط تدفین و استفاده از اثر رخ داده است. با توجه به امکان خروج آرام تانن، بخش زیادی از عامل دباغی از ساختار چرم خارج شده است. از این رو جهت ارزیابی دقیق تر از طیف سنجی ATR-

FTIR استفاده شد.بر اساس بررسی نوارهای جذبی طیف ATR-FTIRعصاره های استخراجی، عامل مورد استفاده جهت دباغی چرم های این اثر، حاوی هر دو گروه تانن های متراکم شونده و هیدرولیز شونده بوده است. در برخی موارد نیز امکان حضور جزئی زیر گروه های الاگی و گالو تانن برای هیدرولیز شونده ها نیز وجود دارد. هر چند با در نظر گرفتن عمر طولانی اثر،کاربرد آن و شرایط محیط تدفین، امکان اظهار نظر قطعی در مورد نوع تانن ها بر اساس طیف های حاصل وجود ندارد؛ اما نوع عامل دباغی در چرم های مشک مورد مطالعه،قطعاً تانن های گیاهی بوده اند.

سپاسگزاری

نویسندگان بر خود لازم می دانند از کارمندان محترم میراث فرهنگی خراسان جنوبی، خصوصاً جناب آقای مهندس محمدعلی بزرگمهر ، به سبب همکاری صمیمانه و در اختیار قرار دادن نمونه ها، کمال تشکر را داشته باشند.

پی نوشت:

1 . Physicochemical
2 . Alum
3 . Polyphenolic
4 . Albumin
5 . Alkaloids
6 . Colloidal
7 . Hydrolysable tannins
8 . Condensed tannins
9 . Attenuated Total Reflectance- Fourier Transform Infrared spectroscopy
10 . Driel-Murray
11 . Falcão and Araújo
12 . Spot test
13 . Puică et al.
14 . Fourier Transform Infrared spectroscopy
15 . Mass spectrometry (MS)
16 . Spectroscopic techniques
17 . Giurginca et al.
18 . Chemiluminescence
19 . Ultraviolet–visible spectroscopy
20 . Reticular layer
21 . Shaker
22 .Whatman
23 . Ferric chloride (FeCl3)
24 .Ellagitannins
25 . Pyridine
26 . Sodiumnitrite (NaNO2)
27 . Resolution
28 . Flavonoids
29 .Flavan 3-ol (Catechin)
30 . Shrinkage temperature
31 .Gallotannins
32 . Benzene ring

فهرست منابع:

کوچکزایی، علیرضا و احمدی، حسین و محمدی آچاچلویی، محسن(۱۳۹۱)، چرم سازی عصر سلجوقی در قهستان خراسان (شناسایی نوع پوست و عامل دباغی آثار چرمی مکشوفه از محوطه ی تاریخی قلعه کوه قاین) ، فصلنامه علمی-پژوهشی خراسان بزرگ، سال سوم، شماره هفتم، ۶۳-۵۳.

کوچکزایی، علیرضا و احمدی، حسین و محمدی آچاچلویی، محسن(۱۳۹۲)، فن شناسی مشک چرمی منسوب به دوره سلجوقی و مکشوفه از قلعه کوه قاین بر اساس مطالعات آزمایشگاهی ، دو فصلنامه علمی-پژوهشی مطالعات باستان شناسی، سال پنجم، شماره دوم، ۱۴۳-۱۲۹.

کوچکزایی، علیرضا و محمدی آچاچلویی، محسن و فرهمند بروجنی، حمید(۱۳۹۳)، شناسایی کیفی نوع چربی مورد استفاده در ساخت یک مشک چرمی منسوب به دوره ی سلجوقی، به روش ATR-FTIR ، دو فصلنامه علمی-پژوهشی مرمت و معماری ایران، [در نوبت چاپ].

لیه ناردی، آن و وان دم، فیلیپ(۱۳۷۹)، راهنمای حفاظت و نگهداری و مرمت کاغذ، ترجمه ابولحسن سرومقدم، مشهد: نشر بنیاد پژوهش های اسلامی.

ملاردی، محمدرضا و کارگر بهبهانی، فرحناز (۱۳۸۱)،شیمی و تکنولوژی چرم، تهران: انتشارات مبتکران.

Covington ,A.D,(2006).The Chemistry of Tanning Materials , In: K .Marion and R .Thomson(Eds).Conservation of Leather and Related Materials ,22-35 : London :Butterworth-Heinemann.

Dirksen ,V .(1997).The Degredation and Conservation of Leather , JournalOf Conservation and Museum Studies ,No.3:6-10.

Driel-Murray ,C.V ,(2002).Practical Evaluation of a Field Test For the Identification of Ancient Vegetable Tanned Leathers, Journal of Archaeological Science ,Vol .29 No.1:17-21.

Falcão ,L &.Araújo M.E.M. (2014), .Application of ATR–FTIR spectroscopy to the analysis of tannins in historic leathers :The case study of the upholstery from the19 th century Portuguese Royal Train ,Vibrational Spectroscopy ,Vol.98-103 :74 .

Falcão ,L Araújo & M.E.M. ,2013).Tannins Characterization in Historic Leathers by Complementary Analytical Techniques ATR-FTIR ,UV-Vis and Chemical Tests , Journal of Cultural Heritage ,Vol .14 .No.6 499-508

Falcão ,L &.Araújo ,M.E.M. ,(2011).Tannins Characterisation in New and Historic Vegetable Tanned Leathers Fibres by Spot Tests , Journal of Cultural Heritage ,Vol ,12 .No.149-156 :2 .

Florian ,M.L ,(1984).Vegetable Tannins , Leather Conservation News ,Vol ,1 .No.37-38 :4 .

Giurginca ,M &.Badea ,N &.Miu ,L &.Meghea ,A ,(2007).Spectral Techniques for Identifying Tanning Agents in the Heritage Leather Items, Revista De Chimie ,Vol ,58 .No.923-928 :9 .

Ludwick ,L ,(2012).A Comparative Study on Surface Treatments in Conservation of Dry Leather ,With Focus on Silicone Oil .BA/Sc thesis .University of Gothenburg .Goteborg ,Sweden.

NPS ,(1996).Curatorial Care of Objects Made From Leather and Skin Products , In :Museum Handbook ,Part I :Museum Collections ,U.S.A :National Park Service .accessed 12/17/2011 http//:www.nps.gov/museum/publications/MHI/Appendix20%S.pdf.

Puică ,N.M &.Pui ,A. & Florescu ,M.(2006),FTIR Spectroscopy for The Analysis of Vegetable Tanned Ancient Leather , European Journal of Science and Theology.Vol ,2 .No.4:49-53

Rangari ,D.V.(2007),Tannin Containing Drugs ,Accessed 5/10/2012: http//:nsdl.niscair.res.in /bitstream/123456789/591/1/revised+ Tannins+containing+Drugs.pdf.

Thomson ,R ,(2006).Testing Leathers and Related Materials, In :M .Kite and R .Thomson(Eds)Conservation of Leather and Related Materials ,58-65 : London :Butterworth-Heinemann.