

УДК 675.015.4; 903.2

В.П. ПЛАВАН

Київський національний університет технологій і дизайну

**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ АРХЕОЛОГІЧНОЇ ШКІРИ І
КОЛАГЕНМІСТКИХ МАТЕРІАЛІВ, ЯК ОБ'ЄКТІВ КУЛЬТУРНОЇ СПАДЩИНИ**

У статті наведені результати фізико-хімічних досліджень об'єктів культурної спадщини, виготовлених зі шкіри та колагенмістких матеріалів. Методом іонообмінної хроматографії визначили, що старіння шкіри позначається на кількості полярних амінокислот. Спостерігається кореляція між вмістом в зразках аргініну і лізину та величиною температури зварювання шкіри. Співвідношення між кількістю основних і кислих амінокислот для фрагменту сухожилля свідчить про менший ступінь руйнування структури колагену в результаті старіння, порівняно із шкірою цього ж історичного періоду, що пояснюється високим вмістом дисульфідних зв'язків, стійких до руйнування.

Ключові слова: старіння шкіри, археологічна шкіра, колаген, культурна спадщина, іонообмінна хроматографія, мікроскопічний аналіз, рентген-флуоресцентний аналіз.

Шкіра або пергамент з давніх часів використовуються для виготовлення предметів культурної спадщини. В процесі відновлення та зберігання предметів культурної спадщини, виготовлених зі шкіри або пергаменту, дуже важливою є оцінка ступеня деградації матеріалів з метою встановлення як причин деградації, так і для вибору оптимальних запобіжних методів для збереження артефактів.

Відомо, що існує взаємозв'язок між видимим пошкодженням шкіри, яке відображається її фізичними властивостями на мікроскопічному і макроскопічному рівнях, та змінами, що виявляються в ході структурного, термохімічного, термофізичного і хімічного аналізів, де вся оцінка проводиться на обмежених ділянках шкіри [1]. Оцінка пошкоджень сфокусована на колагені, що являється основною складовою шкіри та може відображати їх на всіх структурних рівнях. Такі чітко видимі макро- і мікроскопічні ушкодження шкіри, як втрата міцності, обтріпаність, ламкість та желатинізація волокон, можуть корелюватися із змінами основної структури колагену. В деяких випадках зміни шкіри можуть бути пов'язані з хімічними перетвореннями, викликаними окисненням і процесами гідролізу, що мають місце в білкових ланцюгах і кислотних залишках на молекулярному рівні.

Об'єкти та методи дослідження

Об'єкт дослідження: комплекс фізико-хімічних властивостей археологічної шкіри та структурно-фазові перетворення колагену дерми після старіння.

Предмет дослідження: зразки шкіри нової та археологічної різних історичних періодів. Нова шкіра рослинного методу дублення, оброблена мімозою, використовувалась для визначення змін фізико-механічних властивостей та хімічного складу шкіри та їх порівняння згідно рекомендацій Комітету з реставрації Міжнародної спілки музеїв (ICOM CC).

Досліджували фізико-хімічні властивості шкіри XV-XVI століття з поховання хана Хаджі-Герая (м. Бахчисарай, АР Крим). Для комплексних досліджень натуральної шкіри з Тюрбе хана Хаджі Герая використали зразки шкіри з поховання № 16 (рис. 1). Гробовище з поховання №16 встановлене на залізних трикутних рамах. Кришка гробовища вкрита важкою, багато оздобленою тканиною зеленкуватого кольору з рослинним орнаментом. Під тканиною виявлений шкіряний покрив, який складається з чотирьох окремих кусків шкіри із різних видів сировини (опйок, овчина), прибитих до кришки гробовища гвіздками.



Рис. 1. Зовнішній вигляд гробовища з поховання №16 Тюрбе
хана Хаджі Герая (Бахчисарай, Крим)

Також досліджувались зразки археологічної шкіри з рештків черевіку з Скіфського поховання №2, курган № 5 IV ст. до н. е (рис. 2). Знайдено в 1971 році, село Булгаково, Миколаївська обл.



Рис. 2. Зовнішній вигляд археологічних рештків черевіку
(Скіфське поховання №2, курган № 5 IV ст. до н.е)

Візуальна оцінка знахідки показала, що шкіра має значний ступінь руйнування, про що свідчить її жорсткість, ламкість, крихкість, в той же час високу щільність; зразки колагеністкого матеріалу, ймовірно сухожилля (рис. 3), яке використовувалось для виготовлення луків скіфами (Скіфське поховання № 4; курган № 8, третя чверть IV ст. до н.е.).



Рис. 3. Скіфський лук

(Скіфське поховання № 4; курган № 8, третя чверть IV ст. до н.е.)

Візуальна оцінка матеріалу показала, що незважаючи на попередню обробку поліакрилатом, проведenu археологами, матеріал ламкий, крихкий, поверхня має щільну плівку.

Ці знахідки були зроблені на початку 80-х років XX ст. і зберігались у фондах Інституту археології НАН України.

На мікроскопічному рівні пошкодження волокнистої структури можуть зафіксовані і виміряні за допомогою скануючого електронного мікроскопу SEM-106I, ВАТ «SELMІ», м. Суми та шляхом визначення гідротермічної стабільності шкіри за допомогою Micro Hot Table [2-3]. Такі методи як рідинно-колонкова хроматографія, рентген флуоресцентний аналіз (настільний лабораторний рентгено-флуоресцентний аналізатор СЕР-01 ElvaX) були використані для визначення фізико-хімічних властивостей колагену і вимірювання структурних пошкоджень його фібрил і мікрофібрил на мезоскопічному і наноскопічному рівнях та для оцінки хімічних і структурних пошкоджень шкіри на молекулярному рівні. Температура зварювання нової шкіри визначалась загальноприйнятим методом і становить 80°C.

Постановка завдання

Мета роботи – дослідження впливу старіння шкіри на її фізико-хімічні властивості та структурно-фазові особливості колагену дерми для створення науково-обґрунтованих технологій відновлення, які забезпечують готовність виробів із шкіри до подальшого зберігання та експонування.

Результати досліджень та їх обговорення

Руйнування шкіри рослинного дублення являється результатом дії двох процесів у формі кислотного гідролізу і окислювального розкладання структури колагену і танідів [1]. При окислювальному механізмі розкладання колагену спостерігається трансформація позитивно заряджених амінокислотних залишків в негативно заряджені. В неушкодженому колагені існує баланс між кількістю позитивно і негативно заряджених амінокислотних залишків. Зміна балансу між кількістю позитивно і

негативно заряджених амінокислотних залишків, в тому числі внаслідок окислювального ушкодження шкіри, призводить до її руйнування [1].

З наведених в табл. 1 даних можна зробити висновок про те, що старіння шкіри позначається на кількості в шкірі полярних амінокислот, перш за все лізину і аргініну, та аспарагінової і глютамінової амінокислот. Крім того, зменшується вміст в шкірі проліну.

Таблиця 1. Результати хроматографічних досліджень колаген містких матеріалів

Амінокислоти	Амінокислотний склад шкіри і колаген містких матеріалів, %			
	шкіра XVI ст.	шкіра IV ст. до н.е.	фрагмент сухожилля IV ст. до н.е.	нова шкіра рослинногодублення
Лізин	1,88	1,01	1,86	2,43
Гістидин	0,47	0,75	0,43	0,43
Аргінін	4,30	0,75	3,45	4,68
Окси-пролін	13,27	10,14	1,86	10,63
Аспарагінова кислота	4,33	6,49	8,69	5,04
Треонін	1,93	1,50	4,97	1,90
Серин	2,95	5,00	8,41	3,56
Глютамінова кислота	7,66	8,35	13,13	8,61
Пролін	14,93	12,17	8,37	14,80
Гліцин	30,69	27,20	11,88	28,39
Аланін	10,87	9,85	9,44	10,29
Цистин	0,17	3,80	6,98	0,30
Валін	1,42	1,72	6,57	1,82
Метіонін	0,38	0,42	0,08	0,52
Ізолейцин	0,79	2,84	1,86	1,24
Лейцин	2,55	3,54	8,12	3,04
Тирозин	0,31	2,16	1,80	0,82
Фенілаланін	1,09	2,30	2,11	1,50
Разом	100	100	100	100

Співвідношення між кількістю основних і кислих амінокислот $B = \frac{\sum(Arg,Lys)}{\sum(Asp,Glu)}$ відображає ступінь окислювального руйнування колагену [1]. Загалом, в результаті окислювального розкладання колагену зменшується вміст основних амінокислот і проліну, а вміст кислих амінокислот підвищується, в тому числі завдяки збільшенню кількості продуктів розкладання колагену. В результаті гідролітичного розкладання колагену кількість основних амінокислот збільшується в результаті розриву пептидних зв'язків.

Сумарна кількість основних амінокислот аргініну і лізину для нової шкіри становить 7,11%, для старої шкіри XVI ст. 6,18%, IV ст. до н.е. – 1,76% тобто зменшення становить 0,93 і 5,35%, відповідно. Якби в колагені відбувався тільки процес окислювального руйнування, то вміст кислих амінокислот мав

би збільшитись на таку ж саму величину. Реально для старої шкіри XVI ст. спостерігається зменшення вмісту кислих амінокислот на 1,66%, а для шкіри IV ст. до н.е. – на 1,19%. Якби старіння шкіри відбувалося б тільки в результаті гідролітичного розкладання колагену, то кількість основних амінокислот збільшилася б в результаті розриву пептидних зв'язків. Отже, такі цифри підтверджують той факт, що старіння шкіри відбувається в результаті комплексної дії як процесу окислення так і гідролізу. Для нової шкіри співвідношення $B = 0,52$, а для старої шкіри XVI ст. – $B=0,51$, для шкіри з черевики IV ст. до н.е. – $B=0,12$.

Сухожилля – утворення із сполучної тканини, за допомогою якого мишці прикріплюються до кісток скелету [4]. Сухожилля складається із компактних пучків колагенових волокон типу I, а також присутні волокна типу III і V. Пучки колагену утримуються разом за допомогою протеогліканів. Колагени III і IV типів відрізняються більш високим вмістом цистину, завдяки чому здатні утворювати додаткові дисульфідні зв'язки, що стабілізує комплекс колагенів с протеогліканами.

Дані про амінокислотний склад фрагменту сухожилля повністю це підтверджують. Вміст цистину становить майже 7%, порівняно зі шкірою новою, де вміст цистину становить тільки 0,2%. Завдяки цьому сухожилля мають високу міцність і низьку здатність до розтягування.

Сумарна кількість основних амінокислот аргініну і лізину для зразку сухожилля дорівнює 5,31%. Сумарна кількість кислих амінокислот глютамінової і аспарагінової дорівнює 21,82%, що набагато вище ніж для інших зразків ймовірно завдяки збільшенню кількості продуктів розкладання колагену. Для зразку сухожилля IV ст. до н.е. співвідношення $B = 0,24$, що свідчить про менший ступінь руйнування структури колагену в результаті старіння, порівняно із шкірою цього ж історичного періоду. Ймовірно це можна пояснити високим вмістом цистину в структурі колагену типу III, який містить значну кількість дисульфідних зв'язків, стійких до руйнування, на відміну від колагену типу I, з якого переважно складається шкіра. В результаті візуальної оцінки археологічної шкіри XVI визначили, що шкіра має такі видимі пошкодження як ламкість, жорсткість, короблення, тріщини на лицьовій поверхні і посічені краї, помітні пошкодження від дії вологи, мінеральний наліт та наліт грибкової цвілі, сліди від блакитного металічного осаду (ймовірно внаслідок окиснення міді), проте спостерігається доволі чітка мереживка на лицьовій поверхні, що дозволяє мікроскопічними методами визначити вид сировини, з якої була шкіра виготовлена, вірогідно овчина. Зразки археологічної шкіри IV до н.е. за візуальною оцінкою крихкі, ламкі, структура дерми ущільнена з ознаками желатинізації, мереживка на лицьовій поверхні не чітка, визначення виду сировини доволі ускладнене.

Структура дерми шкіри XVIст. не однорідна. На відміну від нової шкіри, кут нахилу пучків колагенових волокон встановити не можливо через високу щільність дерми (рис. 4). Спостерігаються чіткі ознаки процесу «желатинізації», що свідчить про руйнування колагену дерми в результаті гідролізу. В нижніх шарах дерми (на фотографії зверху) наявні значні проміжки між деякими пучками колагенових волокон. Такі відмінності напевне пояснюються змінами, які виникли внаслідок зберігання шкіри протягом 500 років.

Нова шкіра відрізняється за своєю будовою від археологічної шкіри. Як видно з наведених фотографій (рис. 4), нова шкіра має однорідну структуру по всій товщі дерми. При цьому спостерігається чітке розділення пучків колагенових волокон. Колагенові фібрили мають чіткий контур і яскраво виражену границю. Помітне розщеплення колагенових волокон на волоконця свідчить про повноту і гнучкість шкіри.

Волокна переплітаються під гострим кутом, що характерно для шкіри, отриманої із сировини овчини. Взаємне переплетення волокон має проміжний ступінь, коли проміжки між пучками волокон менше товщини самих волокон. Така будова характерна для пружної помірно щільної шкіри.

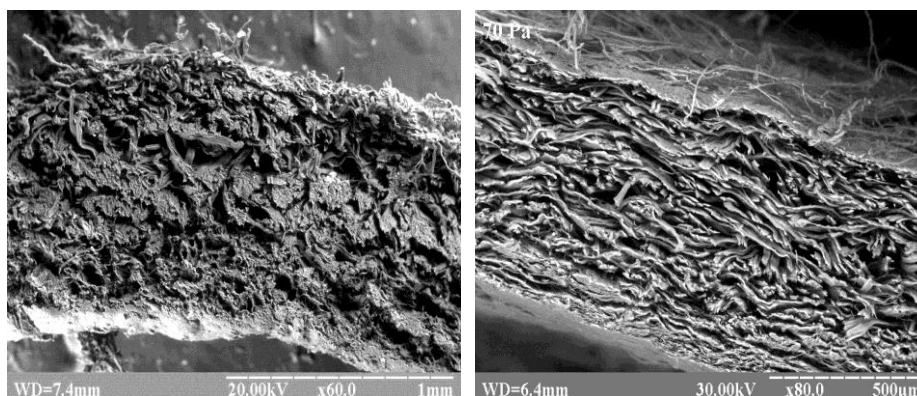


Рис. 4. Результати скануючої електронної мікроскопії: *a* – шкіри XVI ст.; *b* – нової шкіри

Оцінити структуру дерми шкіри IV ст. до н.е. методом скануючої електронної мікроскопії не вдалось через високу щільність дерми та її забрудненість землею. Зразок сухожилля IV ст. до н.е. археологами був вкритий акрилатом з метою зміцнення і подальшого зберігання, тому оцінити структуру матеріалу методом скануючої електронної мікроскопії також не вдалось.

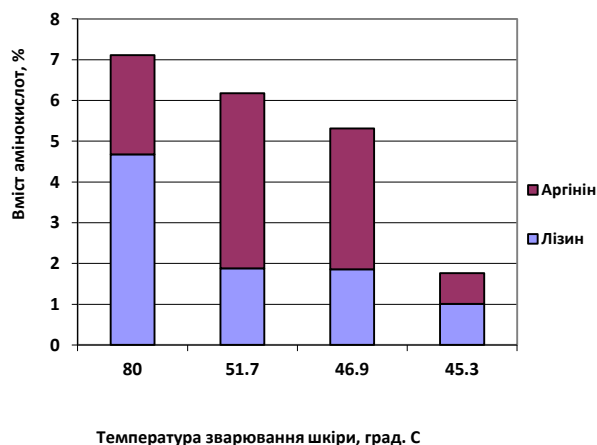


Рис. 5. Залежність температури зварювання шкіри від вмісту аргініну і лізину

Спостерігається кореляція між вмістом в зразках аргініну і лізину та величиною температури зварювання (рис. 5). Як вже було сказано раніше, співвідношення між кількістю основних і кислих амінокислот відображає ступінь окислювального руйнування колагену. Тобто, чим вищий вміст основних амінокислот, тим ступінь окислювального руйнування колагену буде нижчою. З результатів раніше виконаних досліджень [5] та історичної літератури відомо, що при вичинці шкір в XVI ст. використовувалось рослинне дублення, а кочові і напівкочові народи вичиняли шкіри за допомогою екскрементів, наприклад сечі великої рогатої худоби чи коней або димом. На сьогоднішній день відомо, що з боку колагену у взаємодії з органічними дубителями беруть участь в основному аміногрупи лізину і аргініну. Отже в результаті дублення органічними дубителями, перш за все підвищується стійкість шкіри

до окислювального руйнування. За допомогою рентген-флуоросцентного аналізу визначили розподіл хімічних елементів по поверхні шкіри. Встановлено наявність в шкірі XVI ст. таких елементів як кальцій, мідь, залізо, кремній, цинк, фосфор, сірка та ін. Зразки шкіри на поверхні містять багато міді і заліза. Це пояснюється використанням пластин із міді і заліза для оббивання шкірою гробовищ. Мідь легко піддається корозії під дією вологи і залишається на шкірі у вигляді зеленкувато блакитного нальоту, який був зафіксований при візуальному огляді шкіри. На поверхні зразків шкіри і сухожилля IV ст. до н.е. міститься значна кількість заліза, міді, кальцію, хоча значно менша в порівнянні із шкірами XVI ст. Також виявлені в незначній кількості такі елементи як титан, свинець, нікель і марганець. Наявність заліза і міді на поверхні шкіри і сухожилля IV ст. до н.е. пояснюється потраплянням цих елементів із захисних деталей скіфського одягу і зброї в результаті їх корозії.

Висновки

1. Визначили вплив старіння шкіри на її фізико-хімічні властивості та структурно-фазові особливості колагену дерми для створення науково-обґрунтованих технологій відновлення, які забезпечують готовність виробів із шкіри до подальшого зберігання та експонування.

2. Методом іонообмінної хроматографії визначили, що старіння шкіри позначається на кількості полярних амінокислот, перш за все лізину і аргініну, та аспарагінової і глютамінової амінокислот, завдяки збільшенню кількості продуктів реакції за участю продуктів розкладання під час старіння шкіри, в тому числі дубильних речовин.

3. Співвідношення B між кількістю основних і кислих амінокислот для нової шкіри становить $0,52$, а для старої шкіри XVI ст. – $B=0,51$, для шкіри з черевика IV ст. до н.е. – $B=0,12$. Для зразку сухожилля IV ст. до н.е. співвідношення $B=0,24$, що свідчить про менший ступінь руйнування структури колагену в результаті старіння, порівняно із шкірою цього ж історичного періоду, що пояснюється високим вмістом цистину в структурі колагену типу III, який містить значну кількість дисульфідних зв'язків, стійких до руйнування.

4. Температура зварювання нової шкіри рослинного дублення становить 80°C . Старіння шкіри призводить до зниження температури усадки зразків археологічної шкіри на $10-25^{\circ}\text{C}$. Спостерігається кореляція між вмістом в зразках аргініну і лізину та величиною температури зварювання шкіри. Чим вищий вміст основних амінокислот, тим ступінь окислювального руйнування колагену під час старіння буде нижчою, на що вказує температура зварювання шкіри.

5. В результаті візуальної оцінки археологічної шкіри визначили, що зразки крихкі, ламкі, структура дерми ущільнена, не однорідна, розшарована, мереживка на лицьовій поверхні не чітка. Спостерігаються чіткі ознаки процесу «желатинізації», що свідчить про руйнування колагену дерми в результаті гідролізу.

6. Встановлено наявність в шкірі XVI ст. таких елементів як кальцій, мідь, залізо, кремній, цинк, фосфор, сірка та ін. Значний вміст міді і заліза на поверхні шкіри пояснюється використанням пластин із міді і заліза для оббивання шкірою гробовищ. На поверхні шкіри IV ст. до н.е. міститься значна кількість заліза, міді, кальцію, хоча значно менша в порівнянні із шкірами XVI ст. Також виявлені в незначній кількості такі елементи як титан, свинець, нікель і марганець. Наявність заліза і міді на поверхні шкіри і сухожилля IV ст. до н.е. пояснюється потраплянням цих елементів із захисних деталей скіфського одягу і зброї в результаті їх корозії.

Подяка

Автор вдячна співробітникам Інституту археології НАН України доктору історичних наук проф. Н.А. Гаврилюк і кандидату історичних наук М.В. Дараган та науковому співробітнику Бахчисарайського історико-культурного заповідника А.М. Ібрагімовій за їх творчий внесок у виконанні дослідження.

Список використаної літератури

1. Rene Larsen. STEP leather projects: evaluation of the correlation between natural and artificial ageing of vegetable tanned leather and determination of parameters for standardization of an artificial ageing method / Research report № 1. – Copenhagen: The Royal Danish Academy of Fine Arts, School of conservation, 1994. – 180 p.
2. Budrugaec P. Use of thermal analysis methods and scanning electron microscopy to asses the damage in the patrimonial books from Romanian libraries / P. Budrugaec, L. Miu, M. Souckova // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2007. – Vol. 88. – №3. – P. 693–699.
3. Structural and thermal stability of collagen within parchment: a mesoscopic and molecular approach / G. Della Gatta, E. Badea, A. Masic, R. Ceccarelli // IDAP [Improved Damage Assessment of Parchment]: Assessment, data collection and sharing of knowledge / R. Larsen. – Copenhagen: Royal Danish Academy of fine Arts, 2007. – P. 89–98.
4. Михайлов А.Н. Коллаген кожного покрова и основы его переработки / А.Н. Михайлов. – М.: Легкая индустрия, 1971. – 212 с.
5. Гаврилюк Н.А. Тюрбе хана Хаджи Герая (по материалам археологических исследований 2003–2008 гг.) / Н.А. Гаврилюк, А.М. Ибрагимова. – Киев-Запорожье: Дикое поле, 2010. – 176 с.

Стаття надійшла до редакції 13.03.2013

Физико-химические исследования археологической кожи и коллагенсодержащих материалов, как объектов культурного наследия

Плаван В.П.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

В статье приведены результаты физико-химических исследований объектов культурного наследия, изготовленных из кожи и коллагенсодержащих материалов. Методом ионообменной хроматографии определили, что старение кожи сказывается на количестве полярных аминокислот. Наблюдается корреляция между содержанием аргинина и лизина в образцах и величиной температуры сваривания кожи. Соотношение между количеством основных и кислых аминокислот для фрагмента сухожилия свидетельствует о меньшей степени разрушения структуры коллагена в результате старения, по сравнению с кожей того же исторического периода, что объясняется высоким содержанием дисульфидных связей, устойчивых к разрушению.

Ключевые слова: старение кожи, археологическая кожа, коллаген, культурное наследие, ионообменная хроматография, микроскопический анализ, рентген-флуоресцентный анализ.

Physical-chemical studies of archaeological leather and collagen based materials as cultural heritage objects

V. Plavan

Kyiv National University of Technologies and Design

The article contains results of physico-chemical studies for cultural heritage objects, made from leather and collagen based material. It was determined by ion exchange chromatography that ageing affects on the amount of polar amino acids. There is a correlation between the content of arginine and lysine residues in the samples and the leather shrinkage temperature. The ratio between the number of basic and acidic amino acids for tendon fragment shows less destruction of the collagen structure after ageing, compared with the leather from the same historical period, due to a high content of disulfide bonds that are resistant to degradation.

Keywords: ageing, archaeological leather, collagen, cultural heritage, ion exchange chromatography, microscopy analysis, X-ray fluorescence analysis.