

SCIENTIFIC INVESTIGATION OF LEATHER IN ETHNOGRAPHICAL OBJECTS BY MOLECULAR SPECTROSCOPY AND MHT

EVALUAREA GRADULUI DE DEGRADARE A UNOR PIEI ETNOGRAFICE PRIN SPECTROSCOPIE MOLECULARĂ ȘI MHT

Cristina CARSOTE^{1*}, Lucretia MIU², Irina PETROVICIU¹, Doina Maria CREANGA³, Maria GIURGINCA⁴, Wilfred VETTER⁵

¹ National Museum of Romanian History/Centre of Scientific Research and Investigation (MNIR/CCIS), Bucharest, Romania, email: cristina.carsote@mnir.ro

² INCDTP - Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu, Bucharest, Romania, email: icpi@icpi.ro

³ Bucovina Museum (MB), Suceava, Romania

⁴ Politehnica University of Bucharest/Center for Environmental Protection and Ecologic Technologies (UPB/CPMTE), Bucharest, Romania

⁵ Institute of Science and Technology in Arts, Academy of Fine Arts, Vienna, Austria

SCIENTIFIC INVESTIGATION OF LEATHER IN ETHNOGRAPHICAL OBJECTS BY MOLECULAR SPECTROSCOPY AND MHT

ABSTRACT. Collagen-based materials in museum objects may suffer physical-chemical and structural changes under the influence of environmental factors. This alteration can be evaluated and quantified at different levels using several analytical techniques, such as infrared spectroscopy (FTIR) and UV-VIS-NIR, thermal analysis (TG, DSC), shrinkage stability measurement of collagen fibers (MHT technique), electronic microscopy (SEM, TEM). This paper presents the scientific investigation of leather in ethnographical objects belonging to Bucovina Museum by using molecular spectroscopy (FTIR and UV-Vis-NIR) and MHT technique.

KEY WORDS: ethnographical leather, level of degradation, FTIR and UV-Vis-NIR spectroscopy, MHT technique.

EVALUAREA GRADULUI DE DEGRADARE A UNOR PIEI ETNOGRAFICE PRIN SPECTROSCOPIE MOLECULARĂ ȘI MHT

REZUMAT. Suportul colagenic al obiectelor din muzee poate suferi modificări fizico-chimice și structurale sub influența factorilor de mediu. Degradarea acestuia poate fi evaluată și cuantificată prin utilizarea tehnicilor analitice precum spectroscopie în infraroșu (FTIR) și UV-VIS-NIR, analiză termică (TG, DSC), măsurarea stabilității hidrotermice a fibrelor de colagen (tehnica MHT), microscopie electronică (SEM, TEM). În lucrarea de față sunt prezentate rezultatele obținute la investigarea unor obiecte etnografice din pielea aparținând Muzeului Bucovina prin utilizarea spectroscopiei moleculare (FTIR și UV-Vis-NIR) și tehnicii MHT.

CUVINTE CHEIE: piele etnografică, grad de degradare, spectroscopie FTIR și UV-Vis-NIR, tehnica MHT.

L'ÉVALUATION DE LA DÉGRADATION DES CUIRS ETHNOGRAPHIQUES PAR SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE ET MHT

RÉSUMÉ. Les matériaux à base de collagène dans les objets de musée peuvent subir des modifications physico-chimiques et structurales sous l'influence de facteurs environnementaux. Cette altération peut être évaluée et quantifiée à différents niveaux à l'aide de plusieurs techniques analytiques, telles que la spectroscopie infrarouge (FTIR) et UV-VIS-NIR, l'analyse thermique (TG, DSC), la mesure de la stabilité de retrait des fibres de collagène (technique MHT), la microscopie électronique (MEB, MET). Cet article présente la recherche scientifique sur des objets ethnographiques en cuir appartenant au Musée Bucovine en utilisant la spectroscopie moléculaire (FTIR et UV-Vis-NIR) et la technique MHT.

MOTS CLÉS: cuir ethnographique, niveau de dégradation, spectroscopie FTIR et UV-Vis-NIR, technique MHT.

INTRODUCTION

Romanian ethnographical museums preserve a large number of leather objects, dated from the 18th-20th c. In the last years, evaluation of collagen based materials degradation in museum objects kept the attention of scientists, several research projects being dedicated to this subject [1-4]. Damage assessment in

INTRODUCERE

Muzeele etnografice din România conservă un număr mare de obiecte din piele, datate secolele XVIII – XX. În ultimii ani, datorită interesului crescut privind obiectele muzeale pe suport din piele sau pergament, au fost derulate proiecte de cercetare dedicate acestui subiect [1-4]. Evaluarea degradării suportului colagenic

*Correspondence to: Cristina CARSOTE, National Museum of Romanian History/Centre of Scientific Research and Investigation (MNIR/CCIS), Bucharest, Romania, email: cristina.carsote@mnir.ro

leather, as a result of scientific investigation, may bring an important contribution to preservation of objects and could be used to choose the most appropriate materials for their restoration.

The protein structure of leather undergoes destructive processes under the influence of the environmental (light, temperature, humidity and pollutants), biological (fungi, bacteria, insects) and physical-chemical (cleaning and degreasing agents) factors, while deficiencies in manufacture may also contribute to leather degradation [5, 6].

Several analytical techniques [7-16] could be used to evaluate damage in collagen based materials for all the structural levels, from macroscopic to microscopic and molecular. Experiments performed on new and artificially aged collagen based materials demonstrated that, although destructive techniques are the most useful, valuable information may be achieved by the use of non-destructive methods, such as FTIR/ATR, if sufficient knowledge is first accumulated on such standards [17].

This paper discusses the results obtained by non-destructive and microdestructive molecular spectroscopy, FTIR/ATR and UV-VIS-NIR, as well as those obtained based on shrinkage stability measurements (MHT), on ethnographical leather in objects preserved in Bucovina Museum, Suceava.

EXPERIMENTAL

Samples

Fifteen samples from various ethnographical leather objects dated 18th-20th c., preserved in Bucovina Museum, were investigated (Table 1).

al acestor obiecte constituie baza stabilirii condițiilor optime de depozitare și expunere, precum și a elaborării propunerilor adecvate de tratament, în vederea conservării și restaurării.

Structura proteică a pieilor se degradează în timp sub influența factorilor atmosferici (lumină, temperatură, umiditate și poluanți din mediul de depozitare), biologici (fungi, bacterii, rozătoare, insecte), fizico-chimici (diverși agenți de curățare/gresare), dar și din cauza microdefectelor de prelucrare [5, 6].

Evaluarea degradării materialelor pe bază de collagen se poate realiza pe toate nivelele structurale, de la macroscopic, microscopic până la molecular, utilizând diverse tehnici analitice [7-16]. Chiar dacă tehnicile cele mai utilizate sunt cele distructive, analize efectuate pe materiale colagenice noi și îmbătrânite artificial au demonstrat că pot fi obținute informații valoroase chiar și prin metode nedistructive precum FTIR/ATR [17].

Lucrarea de față prezintă rezultatele obținute la investigarea unor obiecte din piele etnografică, conservate în Muzeul Bucovina, Suceava prin utilizarea spectroscopiei moleculare nedistructivă (FTIR/ATR) și microdistructivă (UV-VIS-NIR), precum și tehnica MHT.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Materiale analizate

Au fost investigate 15 probe prelevate din diverse obiecte de piele etnografică, datate secolele XVIII – XX, conservate în Muzeul Bucovina.

Table 1: Leather samples in ethnographical objects belonging to Bucovina Museum
 Tabelul 1: Probe de piele etnografică din colecția Muzeului Bucovinei din Suceava

No. Nr.crt.	Sample Probă	Sample type Tip probă	Object Obiect
1	P1	Sole leather <i>Piele talpă</i>	Women's boot <i>Cizmă damă</i>
2	P2	Ornamentation leather <i>Piele ornamentații</i>	Small hunting bag <i>Tașcă vânătoare</i>
3	P3	Inside leather <i>Piele interior</i>	Small hunting bag <i>Tașcă vânătoare</i>
4	P4	Cord leather <i>Piele șnur</i>	Small hunting bag <i>Tașcă vânătoare</i>
5	P5	Belt leather <i>Piele curea</i>	Hunting bag <i>Geantă vânătoare</i>
6	P6	Inside leather <i>Piele interior</i>	Children's belt <i>Curea copil</i>
7	P7	Leather <i>Piele</i>	Girdle <i>Chimir</i>
8	P8	Leather <i>Piele</i>	Spades <i>Cravașă</i>
9	P9	Leather <i>Piele</i>	Small money bag <i>Punguță bani</i>
10	P10	Cord leather <i>Piele șnur</i>	Small money bag <i>Punguță bani</i>
11	P11	Leather <i>Piele</i>	Water bag <i>Sac apă</i>
12	P12	Leather <i>Piele</i>	Water bag <i>Sac apă</i>
13	P13	Leather <i>Piele</i>	Water bag <i>Sac apă</i>
14	P14	Furskin <i>Piele cu blană</i>	Vest <i>Bundiță</i>
15	P15	Furskin <i>Piele cu blană</i>	Vest <i>Bundiță</i>

Methods

FTIR/ATR (Infrared Spectroscopy with Fourier Transformed/ Total Attenuated Reflection)

FTIR measurements were performed with a Perkin Elmer Spectrum 100 spectrometer equipped with an ATR unit having incorporated a diamond crystal. 32 scans were collected for each sample, with a resolution of 4 cm⁻¹, in the 4000 to 600 cm⁻¹ range. Spectra were collected directly from the sample.

Metode

FTIR/ATR (Spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier/ Reflexie totală atenuată)

Pentru investigarea probelor s-a utilizat un spectrometru Perkin Elmer Spectrum 100 cu ATR vertical și cap de diamant. Spectrele au fost înregistrate în intervalul 4000–600 cm⁻¹, pentru fiecare probă fiind colectate 32 de scanări cu o rezoluție de 4 cm⁻¹. Colectarea spectrelor s-a realizat direct pe probă, nefiind necesară o preparare specială.

UV-VIS-NIR (*Ultraviolet-Visible-Near Infrared Spectroscopy*)

UV-Vis-NIR spectra in the 200–2000 nm wavelength range were collected, directly from the sample, with a Jasco V570 double-beam spectrophotometer using diffuse reflection technique and 2 nm resolution. Also, the chromatic characteristics were evaluated with the CIE – Lab software (DIN 6174 – 1976).

MHT (*Micro Hot Table*)

Hydrothermal stability of collagen fibers was measured with a CALORIS Hot Table adapted to a Leica S4E stereomicroscope. The magnification used was x40. Samples about 0.01-0.02 mg were wetted with de-mineralized water for 10 minutes on a microscope slide. The fibers were separated in water and covered with a second microscope slide. The slides were placed on the hot table and heated at a 2°C/min rate. F.L.T.K. 1.1.X software was used for control and data collection.

RESULTS AND DISCUSSION

FTIR/ATR

Collagen based materials degradation by gelatinization, hydrolysis and oxidation may be evaluated by infrared analysis. Gelatinization (the helix-coil conversion, i.e. collagen to gelatine) corresponds to an increase in the separation of the amide I (AI) and amide II (AII) bands - $\Delta\nu$, the value being around 100 cm^{-1} for new leathers. Degradation caused by hydrolysis corresponds to peptide links breakdown to form amino acids. In the FTIR spectra it could be observed by the AI/AII ratio, which is about 1.25 for new leathers and increases with degradation. Oxidation of the polypeptide chains results in formation of carbonyl compounds, visible in the spectra by a small signal at about 1720-1740 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$). Triple helix integrity may be also evaluated by FTIR. It is considered that the triple helix structure is preserved when the ratio A_{1111}/A_{1450} is equal to or higher than 1 [7-10]. Damage assessment of leather by infrared analysis may be influenced by the phenolic bands corresponding to tanning agents (3300

UV-VIS-NIR (*Spectroscopie în ultraviolet-vizibil-infraroșu apropiat*)

S-a utilizat un spectrofotometru V 670 (Japonia) cu dispozitiv de reflexie difuză ILN- 675 și soft-ul pentru determinarea culorii (CIE – lab). Spectrele au fost înregistrate direct pe probă în domeniul 200–2000 nm. Caracteristicile cromatice s-au determinat conform CIE-Lab (DIN 6174 – 1976), program inclus în softul aparatului.

MHT (*Micro Hot Table*)

Stabilitatea hidrotermică a fibrelor de piele a fost măsurată cu o microplită încălzită cuplată cu un stereomicroscop Leica S4E. Probele de piele prelevate, de aproximativ 0,01-0,02 mg, au fost condiționate cu apă demineralizată, timp de 10 minute pe o lamă concavă de microscop. După separarea fibrelor de colagen, lama acoperită cu o lamelă de sticlă a fost introdusă în microplita încălzită sub stereomicroscop. Viteza de creștere a temperaturii a fost reglată la 2°C/min. S-a utilizat programul F.L.T.K. 1.1.X pentru colectarea de date.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

FTIR/ ATR

Degradarea materialelor colagenice prin gelatinizare, hidroliză și oxidare poate fi evaluată prin spectroscopie în infraroșu. Gelatinizarea (transformarea colagenului în gelatină) corespunde unei mai bune separări între benzile amidă I (AI) și amidă II (AII) - $\Delta\nu$, pentru pieile noi, $\Delta\nu$ situându-se în jurul valorii 100 cm^{-1} și crescând cu degradarea. Degradarea prin hidroliză presupune ruperea legăturilor peptidice cu formare de aminoacizi. Nivelul degradării prin hidroliză este indicat de raportul AI/AII, valoarea acestuia fiind 1.25 pentru pieile noi și crescând cu degradarea. Oxidarea lanțului polipeptidic duce la formarea compușilor carbonilici/carboxilici, vizibili în spectru la 1720-1740 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$). Integritatea structurii triplu helix poate fi, de asemenea, evaluată prin FTIR. Structura triplu helix se consideră intactă atunci când raportul A_{1111}/A_{1450} este egal sau mai mare decât 1 [7-10]. Evaluarea nivelului de degradare a pieilor prin FTIR poate fi influențată de grupările fenolice de la 3300–3400 cm^{-1} și 1650 cm^{-1} ale agenților

cm^{-1} – 3400 cm^{-1} and 1650 cm^{-1}) which superpose with the investigated signals.

The characteristics of the ATR/FTIR spectra are presented in Table 2, and FTIR/ATR spectra of P9, P10 and P11 samples in Figure 1.

de tanare, ale căror benzi se suprapun peste cele caracteristice colagenului.

Caracteristicile spectrelor FTIR/ATR sunt prezentate în Tabelul 2, iar spectrele probelor P9, P10 și P11 în Figura 1.

Table 2: Characteristics of ATR/FTIR spectra for the ethnographical leather
Tabelul 2: Caracteristicile spectrelor FTIR/ATR ale probelor de piele etnografică

Sample Probă	$\Delta\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$A_{\text{I}}/A_{\text{II}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$A_{\text{CO}}/A_{\text{I}}$	A_{III}/A_{1450}
P1	96	1.79	1740	0.15	0.82
P2	95	1.53	1730	0.08	0.78
P3	95	1.32	-	-	0.90
P4	95	1.50	-	-	0.67
P5	106	1.93	-	-	0.53
P6	96	1.49	-	-	0.66
P7	105	1.20	-	-	0.63
P8	100	1.35	-	-	0.58
P9	96	1.16	1740	0.12	0.63
P10	94	1.31	-	-	0.72
P11	101	1.56	-	-	0.78
P12	105	1.33	-	-	0.82
P13	94	1.38	-	-	0.81
P14	94	1.33	-	-	0.72
P15	91	1.57	1720	0.50	0.88

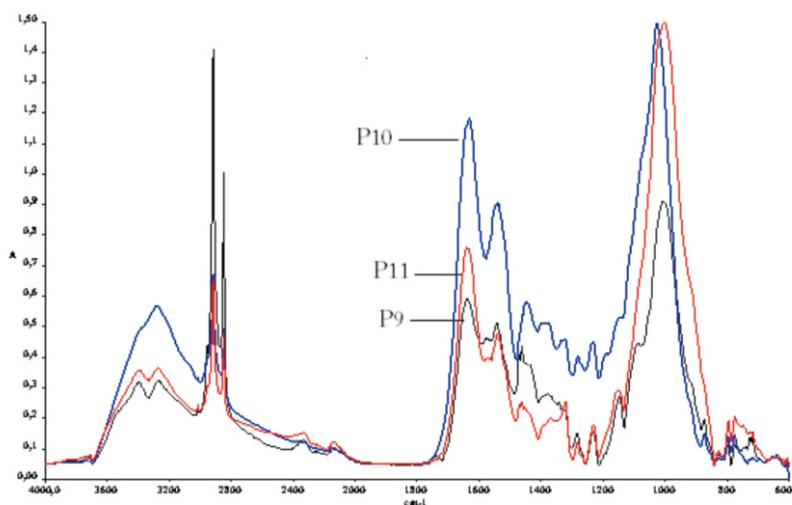


Figure 1. FTIR/ATR spectra of P9, P10 and P11 samples
Figura 1. Spectrele FTIR ale probelor P9, P10 și P11

According to the results obtained (Table 2), the ethnographical leather samples are not degraded by gelatinization, the Δv values varying between 91 cm^{-1} and 106 cm^{-1} . Only a half of the samples are degraded by hydrolysis (Table 2), the degradative process evolving in the following order: $P13 < P6 < P4 < P2 < P11 < P15 < P1 < P5$. For the other samples, the A_{\parallel}/A_{\perp} ratio is similar to that of a new leather.

The oxidative degradation was found in the case of the samples P1, P2, P9 and P15; the most degraded sample is P15 (Table 2).

For all the ethnographic leathers, the A_{\parallel}/A_{1450} values are smaller than 1, which suggests that the triple helix structure is denatured in all cases.

UV – VIS – NIR

The UV – VIS – NIR and the color characteristics of the ethnographic samples are presented in Table 3 and Figure 2.

The most important absorption bands are the $\pi \rightarrow \pi^*$ and $n \rightarrow \pi^*$ transitions from the $-\text{CONH}-$ group in the 200-400 nm domain (UV-VIS) and the valence and deformation vibrations in the 1450-1520 nm region (NIR), attributed to the $-\text{OH}$ groups coming from the water absorbed by the collagen structure. These bands are used to identify the types of inter/intramolecular hydrogen bonds formed within the polypeptidic chain [18, 19].

Conform rezultatelor obținute (Tabel 2), probele de piele etnografică nu sunt degradate prin gelatinizare, valorile Δv fiind cuprinse între 91 cm^{-1} și 106 cm^{-1} . Numai jumătate dintre probele de piele etnografică sunt degradate hidrolitic (Tabelul 2), procesul degradativ evoluând în ordinea: $P13 < P6 < P4 < P2 < P11 < P15 < P1 < P5$. Pentru celelalte probe, raportul A_{\parallel}/A_{\perp} este comparabil cu cel al unei piei noi.

Degradarea prin oxidare a fost semnalată în cazul probelor P1, P2, P9 și P15, cea mai degradată fiind P15 (Tabelul 2).

Pentru toate probele, raportul A_{\parallel}/A_{1450} este mai mic decât 1, ceea ce sugerează faptul că integritatea structurii triplu helix este afectată.

UV – VIS – NIR

Caracteristicile UV – VIS – NIR și de culoare ale probelor de piele etnografică sunt prezentate în Tabelul 3 și exemplificate în Figura 2.

Cele mai semnificative benzi de absorbție sunt tranzițiile $\pi \rightarrow \pi^*$ și $n \rightarrow \pi^*$ ale atomilor cu electroni neparticipanți din gruparea $-\text{CONH}-$ în domeniul 200-400 nm (UV-VIS) și vibrațiile de valență și de deformare din regiunea 1450-1520 nm (NIR) atribuite grupărilor $-\text{OH}$ provenite din apa absorbită în structura colagenică și care servesc la identificarea tipurilor de legături de hidrogen inter și intramoleculare formate în catena peptidică [18, 19].

Table 3: UV – VIS – NIR and color characteristics of the ethnographic leathers

Tabelul 3: Caracteristicile UV – VIS – NIR și de culoare ale pieilor etnografice

Sample Probă	UV – VIS Domain (nm) Domeniul UV – VIS (nm)			NIR Domain (nm) Domeniul NIR (nm)	Chromatic characteristics Caracteristici cromatice		
	L*	H°	C*				
P1	320	382	580	1484	66.10	112.80	0.55
P2	330	-	-	1468	40.96	69.26	22.39
P3	348	-	-	1484	64.58	77.40	11.21
P4	-	366	550	1480	44.36	35.46	1.77
P6	348	-	568	1478	55.71	87.62	0.98
P7	-	366	-	1486	29.19	66.16	3.51
P8	-	376	578	1482	57.99	78.32	0.55
P9	-	-	500	1474	41.67	345.47	0.38
P10	-	382	-	1474	50.26	48.14	5.24
P11	354	-	-	1480	46.86	67.27	7.27
P12	354	-	-	1484	51.58	66.65	8.16
P14	354	-	-	1480	57.39	79.93	9.16
P15	354	-	-	1506	66.65	79.63	19.51

The ethnographical leather samples investigated showed large bands in the 200–600 nm domain (Table 3, Figure 2) due to the superposition of the peptide structures over those with extended conjugation attributed to some electronic effects resulting from the polyphenolic structure of the tanning agents, as proved by the bands from 500–600 nm.

In the NIR domain, the ethnographical leather samples showed a band at 1470–1510 nm, the bathochrome shift as compared to the new leathers, resulted from the changes of the inter/intermolecular hydrogen bonds of the peptide chain. As compared with new leather, the bathochrome shift of the ethnographical leathers is 4–26 nm, the highest value being for sample P15, which suggests a strong association by hydrogen bonds (Table 3).

The color changes of the samples are due to the degradative processes under the influence of the atmospheric factors, including the humidity and the pH of the storage environment. The chromatic characteristics are very different, as a result of changes due to destructive processes (including oxidative ones) of the peptide structure and of the polyphenolic structure of the tanning agent, which produces a darker, browner hue.

Probele de piele etnografică investigate prezintă benzi largi situate în domeniul 200 și 600 nm (Tabelul 3, Figura 2). Acestea sunt datorate suprapunerii structurilor peptidice cu cele de conjugare extinsă atribuite unor efecte electronice la care contribuie și structura polifenolică a tananților, dovadă prezența benzilor de la 500–580 nm.

În domeniul NIR, probele de piele etnografică au prezentat benzi situate între 1470–1510 nm, deplasarea batocromă a benzilor față de pieile noi fiind specifică modificării legăturilor de hidrogen formate inter sau intramolecular în catena colagenică. În acest mod, deplasarea benzii în probele degradate oferă informații referitoare la tăria legăturii de hidrogen, respectiv a prezenței apei în catenă. Față de o piele nouă, deplasarea batocromă a pieilor etnografice investigate este de 4–26 nm, valoarea cea mai mare fiind remarcată în cazul probei P15, ceea ce dovedește o puternică asociere prin legătura de hidrogen a acesteia (Tabelul 3).

Schimbările în culoare ale probelor sunt datorate degradării sub influența factorilor atmosferici, inclusiv umidității și pH-ului din mediul de stocare. Caracteristicile cromatice sunt foarte diferite, fiind rezultatul schimbărilor intervenite în urma proceselor de degradare (inclusiv cel de oxidare) a structurii peptidice, dar și a structurii polifenolice ale agentului de tanare care conduce la închiderea culorii până la brun.

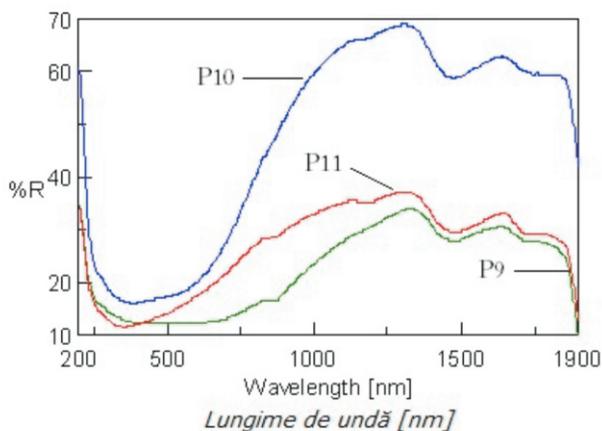


Figure 2. UV-VIS-NIR spectra of P9, P10 and P11 samples
Figura 2. Spectre UV-VIS-NIR ale probelor P9, P10 și P11

MHT

Collagen fibres, heated in water, shrink over a distinct temperature interval. The shrinkage temperature (T_s) is a measure of the hydrothermal

MHT

Prin încălzire în apă, fibrele de collagen se contractă în intervale distincte de temperatură. Temperatura de contracție (T_s) este o măsură a

stability of the collagen hide, which is dependent on the strength and quality of the skin material and the degree of its deterioration.

As a function of temperature a collagen fibre sample undergoes the following changes: no activity - A₁ (T_{first}) - B₁ - C - B₂ - A₂ - complete shrinkage (T_{last}). The following moments are thus considered for shrinkage stability measurements: (i) no activity – no fibre is moving; (ii) A1 - distinct shrinkage activity is observed in individual fibres (T_{first} - the temperature when the first shrinkage takes place, marks the beginning of the interval A1); (iii) B1 - shrinkage activity in one fibre (occasionally more) is immediately followed by shrinkage activity in another fibre; (iv) C - at least two fibres show shrinkage activity simultaneously and continuously. The start temperature of this main interval of shrinkage is the shrinkage temperature, T_s; (v) B2 – the last fibres exhibit simultaneous movement; (vi) A2 – last individual fibres are moving; (vii) complete shrinkage – all the fibres are shrunk. T_{last} marks the end of the A2 interval [11-13].

According to literature, when large chemical changes occur in the collagen and the tannin structure, the shrinkage temperature of the leather will be below that of raw unhaird skin (60°C). On the other hand, with progressive deterioration, it could be observed that for artificially aged leathers, the length of the shrinkage intervals (A1, B1, C, A2, and B2) suffers changes as well as for naturally aged leathers and the shrinkage temperature (T_s) decreases. Accordingly, in the first stage of ageing, the intervals A1, B1 and C increase; in the second stage the A1, B1 and C tend to decrease while A2, B2 increase; in the last stage all shrinkage intervals decrease. The shrinkage temperature (T_s) decreases continuously with ageing [12].

The first shrinkage (T_{first}), the start of shrinkage interval C (T_s), the end of shrinkage (T_{last}) and the total interval of the shrinkage activity ($\Delta T_{total} = T_{last} - T_{first}$) of the ethnographical leathers are presented in Table 4, while the length of shrinkage intervals in °C is plotted in Figure 3.

stabilității hidrotermice a colagenului și depinde de calitatea și de nivelul de deteriorare ale pielii.

La măsurarea stabilității hidrotermice sunt considerate următoarele momente: (i) fără activitate – nicio fibră nu se mișcă; (ii) A1 - activitatea de contracție se observă la fibre individuale (T_{first} este temperatura la care are loc prima contracție și marchează începutul intervalului A1); (iii) B1 - contracția unei fibre (ocasional mai multe) este urmată imediat de contracția altei fibre; (iv) C – cel puțin două fibre prezintă activitate de contracție simultan și continuu. Temperatura care marchează începutul acestui interval principal de contracție este temperatura de contracție - T_s; (v) B2 – ultimele fibre se mișcă simultan; (vi) A2 – ultimele fibre se mișcă individual; (vii) contracție completă - T_{last} marchează sfârșitul intervalului A2 [11-13].

Conform datelor din literatură, dacă apar schimbări majore în structura colagenului și a agentului de tanare, temperatura de contracție a pielii se situează sub 60°C. Pe de altă parte, pe măsură ce crește nivelul de deteriorare, lungimea intervalelor de contracție (A1, B1, C, A2, B2) se modifică, iar temperatura de contracție (T_s) scade. Aceste modificări au putut fi observate atât în cazul pieilor îmbătrânite artificial, cât și în cazul pieilor îmbătrânite natural. Astfel, în prima etapă a îmbătrânirii, lungimile intervalelor A1, B1 și C cresc; în a doua etapă, A1, B1 și C au tendința să scadă, în timp ce A2 și B2 cresc; în ultima etapă a îmbătrânirii, lungimile tuturor intervalelor se micșorează considerabil, în unele cazuri intervalul C neputând fi observat [12].

Temperatura la care se produce prima contracție (T_{first}), începutul intervalului de contracție C (T_s), sfârșitul activității de contracție (T_{last}) și intervalul total al activității de contracție ($\Delta T_{total} = T_{last} - T_{first}$) pentru probele de piele etnografică sunt prezentate în Tabelul 4 și reprezentate grafic în Figura 3.

Table 4: T_{first} , T_s , T_{last} and ΔT_{total} of the ethnographical leathers
 Tabelul 4: T_{first} , T_s , T_{last} și ΔT_{total} pentru probele de piele etnografică

Sample Probă	T_s (°C)	T_{first} (°C)	T_{last} (°C)	ΔT_{total} (°C)
P1	61.6	41.8	76.4	34.6
P2	55.7	41.3	72.9	31.6
P3	71.1	60.8	81.1	20.3
P4	67.7	43.6	83.7	40.1
P5	55.3	37.7	77.3	39.6
P6	52.0	33.1	73.7	40.6
P7	51.8	34.1	70.0	35.9
P8	74.4	69.6	85.4	15.8
P9	65.9	45.7	81.7	36.0
P10	60.5	47.8	78.1	30.3
P11	60.9	43.6	75.3	31.7
P12	72.3	63.3	83.6	20.3
P13	53.2	42.3	77.3	35.0
P14	53.8	47.8	70.1	22.3
P15	37.1	31.8	69.3	37.5

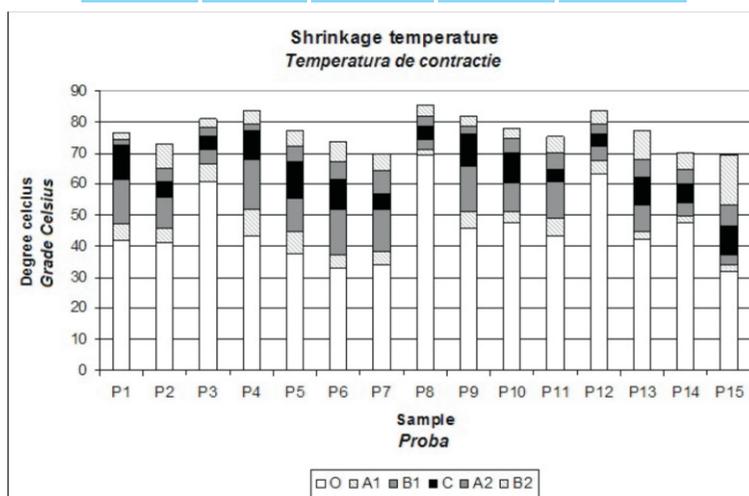


Figure 3. Length of shrinkage intervals for ethnographical leathers
 Figura 3. Intervalele de contracție pentru probele de piele etnografică

The shrinkage temperature (T_s) varies from 37.1°C to 74.4°C, while the total interval of shrinkage activity (ΔT_{total}), from 15.8°C to 40.6°C. The highest hydrothermal stability of collagen fibres is encountered in P3, P8 and P12, having the T_s over 70°C and the lowest ΔT_{total} . P4, P9, P1, P11 and P10, with T_s over 60°C and ΔT_{total} around 40°C, are slightly damaged. The lowest T_s (37.1°C) and a high ΔT_{total} (37.5°C) of P15 sample suggest the highest deterioration as compared to the other samples.

Temperatura de contracție (T_s) variază de la 37.1°C la 74.4°C, în timp ce intervalul total de contracție (ΔT_{total}) se situează între 15.8°C și 40.6°C. Probele P3, P8 și P12 prezintă cea mai mare stabilitate hidrotermică, având T_s în jur de 70°C și cel mai mic ΔT_{total} . P4, P9, P1, P11 și P10, cu T_s peste 60°C și ΔT_{total} în jur de 40°C, sunt puțin degradate. Cea mai mică temperatură de contracție (37.1°C) și cel mai mare interval total de contracție (37.5°C) le prezintă proba P15, ceea ce sugerează un grad mare de deteriorare comparativ cu celelalte probe.

The level of deterioration reported to the hydrothermal stability of collagen fibers for ethnographical leathers belonging to Bucovina Museum increase in the order: P8<P12<P3<P4<P9<P1<P11<P10<P2<P5<P14<P13<P6<P7<P15.

Nivelul de deteriorare raportat la stabilitatea hidrotermică a fibrelor de colagen pentru pieile etnografice din colecția Muzeului Bucovinei crește în ordinea: P8<P12<P3<P4<P9<P1<P11<P10<P2<P5<P14<P13<P6<P7<P15.

CONCLUSIONS

FTIR and UV-Vis-NIR spectroscopy, as well as Micro Hot Table method are very useful in the evaluation of degradation level in collagen based support from ethnographical objects. FTIR/ATR and UV-Vis-NIR offer information on the conservation state of the surface, while MHT measurements allow conservation level evaluation based on the hydrothermal behaviour. Accordingly, the investigated collagen based objects from Bucovina Museum are not degraded by gelatinization but present different levels of degradation by hydrolysis and oxidation, the triple helix structure being altered in all cases.

CONCLUZII

FTIR și UV-Vis-NIR, precum și metoda Micro Hot Table sunt foarte utile pentru evaluarea gradului de degradare a suportului colagenic al obiectelor etnografice. FTIR/ATR și UV-Vis-NIR oferă informații privind starea de conservare a suprafeței, în timp ce măsurătorile MHT permit evaluarea gradului de conservare pe baza comportării hidrotermice. Astfel, obiectele din piele etnografică conservate la Muzeul Bucovina prezintă diferite grade de degradare prin hidroliză sau oxidare, structura triplu helix fiind alterată în toate cazurile.

REFERENCES

- Larsen, R., STEP Leather Project, Evaluation of the Correlation between Natural and Artificial Ageing of Vegetable Tanned Leather and Determination of Parameters for Standardization of an Artificial Ageing Method, European Commission, Research Report no.1, **1994**.
- Larsen, R., ENVIRONMENT Leather Project, Deterioration and Conservation of Vegetable Tanned Leather, European Commission, Research Report no.6, **1996**.
- Larsen, R., MAP - Microanalysis of parchments, European Commission, Archetype London Publication, **2002**.
- Larsen, R., IDAP - Improved Damage Assessment of Parchment, Assessment, Data Collection and Sharing of Knowledge, European Commission, Research Report no.18, **2007**.
- Florian, M-L.E., The Mechanism of Deterioration in Leather, in: Kite, M., Thomson, R. (eds.), Conservation of Leather and Related Materials, Amsterdam, Elsevier, **2006**, 36.
- Chanine, C., Acid Deterioration of Vegetable Tanned Leather, in: Calcan, C., Haines, B. (eds.), Leather, its Composition and Changes with Time, Northampton, The Leather Conservation Centre, **1991**, 75.
- Badea, E., Miu, L., Budrugaec, P., Giurginca, M., Mašić, A., Badea, N., Della Gatta, G., *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2008**, 91, 1, 17.
- Miu, L., Giurginca, M., *Rev. Chem.*, **2006**, 57, 1, 42.
- Derrick, M., Annual of the Book and Paper Group, The American Institute for Conservation, **10**, **1991**, 1.
- Goissis, G., Piccirilli, L., Goes, J.C., De Guzzi Plepis, A.M., Das-Gupta, D.K., *Int. J. Artif. Organs*, **1998**, 22, 3, 203.
- Larsen, R., Vest, M., Nielsen, K., *J. Soc. Leather Technol. Chem.*, **1993**, 77, 151.
- Larsen, R., Vest, M., Nielsen, K., STEP Leather Project – Protection and Conservation of European Cultural Heritage, European Commission, Research Report no.1, **1994**, 151.
- Larsen, R., Poulsen, D.V., Vest, M., Microanalysis of Parchments, European Commission, London, Archetype Publications, **2002**, 55.
- Budrugaec, P., Miu, L., *J. Cult. Herit.*, **2008**, 9, 146.
- Budrugaec, P., Miu, L., *J. Cult. Herit.*, **2008**, 9, 335.
- Budrugaec, P., Miu, L., Soukova, M., *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2007**, 88, 693.
- Petrovicu, I., Vetter, W., Miu, L., Schreiner, M., The Influence of the Environmental Factors in the Conservation of the Collagen Based Museum Objects Report **2009**, unpublished.
- Badilescu, I., Badilescu, S., Hidrogen Bond (in Romanian), Scientific and Enciclopedic Publishing House, Bucharest, **1981**.
- Sasic, S., Segtmam, V.H., Ozaki, Y., *J. Phys. Chem. A* **106**, **2002**, 760.