

مروری بر روش‌های درمان تخریب اسیدی در چرم‌های تاریخی: استحکام‌بخش‌ها، پوشش‌های سطحی، تثبیت‌کننده‌ها و چرب‌کننده‌ها

علیرضا کوچکزایی^{۱*}، شادپور ملک‌پور^۲، حسین احمدی^۳

۱- استادیار، دانشکده حفاظت آثار فرهنگی، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، تبریز، ایران، کدپستی: ۵۱۶۴۷۳۶۹۳۱.

۲- استاد، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران، کدپستی: ۸۴۱۵۶۸۳۱۱۱.

۳- دانشیار، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران، کدپستی: ۱۷۴۴.

تاریخ دریافت: ۰۰/۰۷/۱۲ تاریخ بازبینی نهایی: ۰۰/۰۹/۰۲ تاریخ پذیرش: ۰۰/۰۹/۰۲ در دسترس بصورت الکترونیک: ۰۰/۰۹/۲۲

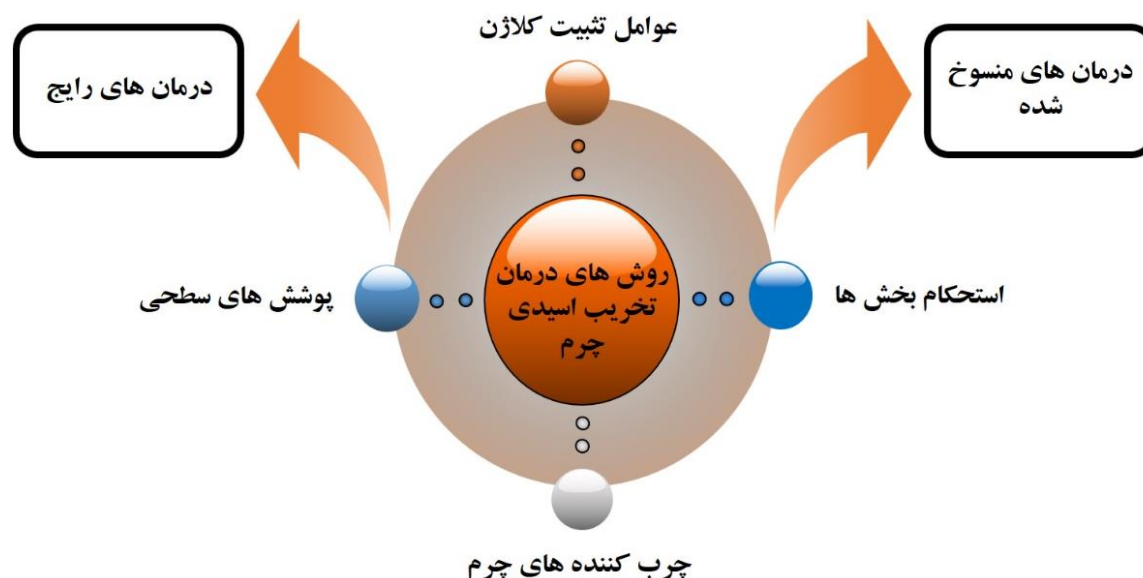
چکیده

چرم‌های دارای دباغی گیاهی، به‌ویژه نمونه‌های دباغی شده با تانن‌های متراکم، به‌واسطه ماهیت تخریب پذیرشان، فرایند تولید و آلاینده‌های محیطی، شدیداً نسبت به شرایط اسیدی حساس هستند و دچار تخریبی تحت عنوان تخریب اسیدی می‌شوند. این تخریب، حجم گسترده‌ای از آثار تاریخی را در برمی‌گیرد که عدم مقابله با آن، از بین رفتن بخش قابل توجهی از اشیاء چرمی را در پی دارد و از این رو حفاظت از این آثار در راستای کنترل این تخریب، دارای سابقه مطالعاتی قابل توجهی است. با این حال همچنان به نظر می‌رسد کنترل این تخریب با توجه به عدم پاسخ‌گویی بسیاری از روش‌های درمانی، یکی از دغدغه‌های جدی در برخورد با آثار چرمی تاریخی است. به‌طور کلی مواد مورد استفاده در درمان تخریب اسیدی در قالب درمان‌های استحکام‌بخشی، پوشش‌های سطحی، تثبیت‌کننده‌ها و در برخی موارد، چرب‌کننده‌های چرم قابل بحث است که البته امروزه بسیاری از این مواد به واسطه عملکرد نامطلوبشان منسوخ شده‌اند. بر این اساس پژوهش حاضر به مرور ادبیات مرتبط با روش‌های درمانی تخریب اسیدی در چرم‌های تاریخی پرداخته است تا تلاش‌های صورت گرفته تا به‌امروز مشخص و به ترسیم مسیر مطالعات آتی کمک نماید.

واژه‌های کلیدی

تخریب اسیدی چرم، پوسیدگی قرمز، درمان چرم، استحکام‌بخشی، تثبیت کلاژن.

چکیده تصویری





Treatment Methods for Acid-Deteriorated Historic Leathers: Consolidants, Surface Coatings, Stabilizers and Lubricants (A Literature Review)

Alireza Koochakzai¹, Shadpour Mallakpour², Hossein Ahmadi³

1- Faculty of Cultural Materials Conservation, Tabriz Islamic Art University, P. O. Code: 5164736931, Tabriz, Iran.

2- Department of Chemistry, Isfahan University of Technology, P. O. Code: 84156-83111, Isfahan, Iran.

3- Department of Conservation of Cultural and Historic Objects, Art University of Isfahan, P. O. Code: 1744, Isfahan, Iran.

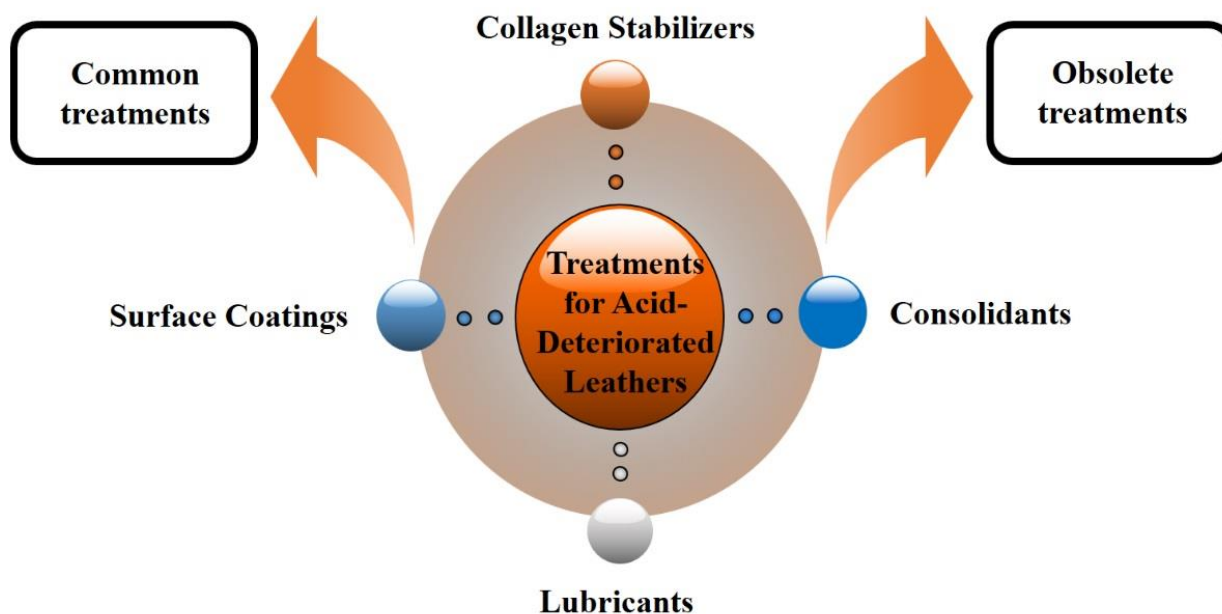
Abstract

Vegetable-tanned leathers, especially tanned with condensed tannins, are susceptible to acidic conditions due to their degradable nature, leather-making process, and air pollutants. These factors lead to severe degradation of the leather called acid degradation or red rot. Leathers from historical times are subject to acidic degradation, and if left untreated, a large amount of them will be lost. Therefore, leather conservation has long been studied to control acidic degradation. However, due to the poor performance of many treatments, preventing this degradation remains a severe challenge of the conservation of historical leather artifacts. The materials used in the treatment of acid-degraded leathers can be classified into consolidants, coatings, stabilizers, and also, in some cases, dressings and lubricants. However, many of these materials are now obsolete due to their poor performance. Accordingly, the present study has reviewed the literature on the treatments of acid degradation in historical leathers. This paper aims to describe the studies done to date and contribute to future studies.

Keywords

Acidic degradation of leather, Red rot, Leather treatment, Consolidation, Collagen stabilization.

Graphical abstract



۱- مقدمه

با آغاز قرن نوزدهم میلادی و به‌ویژه از اواسط آن، با توجه به شکل‌گیری انقلاب صنعتی و افزایش میزان تقاضا، فرآیندهای متداول چرم‌سازی گیاهی، در راستای همخوانی با پیشرفت صنعتی دچار تغییرات اساسی شد. از جمله این تغییرات می‌توان به گسترش استفاده از تانن‌های متراکم، ترکیبات سولفوردار و نیز اسیدهای معدنی قوی همچون اسید سولفوریک در فرآیند چرم‌سازی اشاره کرد که نتیجه آن تولید چرم‌هایی با ثبات و پایداری بسیار پایین بود [۱، ۲]. همچنین افزایش آلاینده‌های صنعتی هوا در این دوره، با توجه به فرآیندهای پیچیده شیمیایی و عمدتاً اکسایش که برگشت‌ناپذیر است، به یکی از مهم‌ترین عوامل تخریب آثار تاریخی به‌ویژه چرم تبدیل شد [۳]. مجموعه این عوامل موجب تخریب و پوسیدگی شدید شیمیایی محصولات چرمی در مدتی کوتاه شد که مهم‌ترین دلیل آن را می‌توان آبکافت اسیدی و یا به‌عبارتی تخریب اسیدی و در شکل پیشرفته آن پوسیدگی قرمز دانست. این آسیب در واقع تخریب اسیدی مشخص الیاف کلاژن در چرم‌های دباغی‌شده گیاهی و ناشی از آبکافت تانن‌های متراکم است [۴] و تخریبی سریع، متهاجم و برگشت‌ناپذیر است که منجر به پودری شدن چرم، کاهش استحکام آن، کاهش پایداری گرمایی، افزایش مقدار اسیدی و ایجاد رنگ قرمز می‌شود [۵] و به‌طور معمول امکان بهبود آن از طریق چرب‌کننده‌های متداول چرم وجود ندارد [۶، ۷]. در واقع تخریب اسیدی و به دنبال آن پوسیدگی قرمز، بزرگ‌ترین دغدغه حفاظت‌گران چرم و نوعی تخریب شیمیایی ناشی از فعالیت دی‌اکسید گوگرد به‌عنوان آلاینده جوی است [۸]. شدت و حجم آثار درگیر با این تخریب منجر شده است که درمان آن به‌عنوان یک دغدغه اساسی برای پژوهشگران حوزه حفاظت آثار تاریخی مطرح شود. مطالعه پیرامون درمان چرم‌های تاریخی، امروزه از سابقه طولانی برخوردار است. گزارشاتی که در حدود ۵۰ تا ۶۰ سال گذشته با هدف توسعه محصولات برای درمان تخریب اسیدی، استفاده از مواد جدید برای دوره‌های کوتاه مدت زمانی و یا تشخیص عدم کارایی درمان‌های قبلی و حتی تأثیرات مخرب آنها منتشر شده‌اند برخی از این مطالعات را شامل می‌شوند. مشکلات حفاظت از چرم با طیف وسیعی از روش‌های مختلف درمانی که در طول زمان مورد استفاده قرار گرفته‌اند همراه شده است که گاهی پیامدهای مخربی را به‌همراه داشته‌اند [۹]. این موضوع منجر به کنار گذاشتن بسیاری از

روش‌های درمان چرم شده است.

بر همین اساس درمان‌های تخریب اسیدی، در دو دسته درمان‌های منسوخ‌شده و رایج، قابل طبقه‌بندی هستند. درمان‌های منسوخ‌شده، شامل هر دو شیوه مداخلات پیشگیرانه و تثبیت‌کننده است و مواد مختلفی همچون نمک‌های بافری، گازها، موم‌ها، چرب‌کننده‌ها و استحکام‌بخش‌ها در جریان این درمان‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند. از نقطه نظر مداخلات پیشگیرانه، مرمت‌گر مواد مختلفی را با هدف تثبیت pH به کار می‌برد و یا شرایطی را فراهم می‌آورد تا مانعی در مقابل آلاینده‌ها باشد که در برخی موارد حتی امکان کاتالیز فرآیندهای تخریب نیز وجود داشت [۱۰]. درمان‌های رایج تخریب اسیدی نیز شامل هر دو روش حفاظت پیشگیرانه^۱ و اقدامات مداخله‌گرانه^۲ می‌شوند. اما با این حال، اقدامات حفاظتی معاصر در حوزه آثار چرمی، در صورت امکان به سمت حفاظت پیشگیرانه حرکت می‌کند. نوسانات سطح رطوبت و دما، قرارگیری در معرض نور، گرد و غبار، موجودات زنده ریز و آلاینده‌های جوی، تخریب چرم را تسریع می‌کنند. بر این اساس، لازمه اولین گام برای جلوگیری از وقوع تخریب اسیدی، نگهداری اثر در شرایط مناسب ذخیره‌سازی است [۱۰]. از همین‌رو، استاندارد ISO 11799، دمای بین ۲ تا ۱۸ °C (تغییرات روزانه قابل تحمل: ۱ °C ±) و رطوبت نسبی ۵۰ تا ۶۰ درصد (تغییرات روزانه قابل تحمل: ۳ ± درصد) را به‌منظور نگهداری بلند مدت چرم و پارشمن در آرشیوها و کتابخانه‌ها توصیه می‌کند. علاوه بر این، بیشترین حد مجاز آلاینده‌های موجود در مخازن آرشیوها و کتابخانه‌ها را مطابق با جدول ۱ پیشنهاد کرده است [۱۱].

با این حال، در راستای درمان و مقابله با تخریب اسیدی چرم‌های با دباغی گیاهی، از دیرباز روش‌های مداخله‌گرانه بسیاری پیشنهاد و مورد بررسی قرار گرفته‌اند که سابقه آنها به بیش از یک قرن باز می‌گردد. در این میان شاید ساده‌ترین مورد قابل اشاره، عملکرد چربی جذب‌شده از دست به‌واسطه استفاده مکرر از جلد، به‌عنوان یک چرب‌کننده چرم باشد که توانسته در این بخش‌ها تا حدی تخریب اسیدی ناشی از آلاینده‌ها را کاهش دهد [۱۲].

¹ Preventive conservation

² Interventive conservation

جدول ۱- بیش‌ترین حد مجاز آلاینده‌ها در محیط مخزن [۱۱].

بیشترین حد تیرانس	نوع آلاینده
$\mu\text{g}/\text{m}^3$	کسر حجمی $\times 10^9$
-	دی‌اکسید گوگرد
-	اکسیدهای نیتروژن
-	ازن
-	اسید استیک
-	فرم آلدهید
۵۰	گرد و غبار، شامل اسپور قارچ

دسته عوامل تثبیت‌کننده، استحکام‌بخش‌ها و پوشش‌های سطحی طبقه‌بندی کرد. بر این اساس، جانسون^۲، برخی از مواد مورد استفاده در درمان تخریب اسیدی را فهرست و طبقه‌بندی کرده است (جدول ۲) که در ادامه و بر اساس این مقدمه ارائه شده، روش‌ها و مواد مورد استفاده در درمان و یا پیشگیری از تخریب اسیدی چرم مورد مرور قرار گرفته‌اند.

البته برای جلوگیری از ایجاد این تخریب نیز تلاش‌هایی شده است؛ از جمله لامب^۱ [۱۳] که در اوایل قرن بیستم، به‌منظور خنثی‌سازی اسید مورد استفاده در نمونه‌های مطالعاتی جلد کتاب، از بوراکس در فرآیند چرم‌سازی آنها استفاده کرد. به‌طور کلی اکثر درمان‌های موجود و موارد تاریخی استفاده شده در حفاظت چرم (خصوصاً جلد کتاب) را می‌توان با توجه به کاراییشان در سه

جدول ۲- درمان‌های مورد استفاده در جلدهای چرمی تاریخی در گذشته و حال [۹].

دلیل کاهش یا توقف استفاده	وضعیت استفاده	تاریخ معرفی	عملکرد	نوع درمان	نوع درمان
تیرگی شدید چرم به‌سبب استفاده از حلال آبی، حفاظت محدود در محلول‌های زیر ۱۰٪، ایجاد شوره بر سطح چرم	خیر	دهه ۱۹۴۰	بافر pH	پتاسیم لاکتات ^۳	درمان تثبیت کننده
قلیای قوی، با پتانسیل تخریب چرم	برخی بخش‌های اروپا	دهه ۱۹۶۰	بافر pH	بخار آمونیاک	
قلیای قوی، با پتانسیل تخریب چرم	خیر	دهه ۱۹۶۰	بافر pH	ایمیدازول ^۴	
تأثیرات تثبیتی آن بررسی نشده، درحال تولید محصول جدید جهت بهبود ویژگی‌ها	عدم گستردگی	۱۹۸۹	عامل دباغی مجدد، بافر pH	آلومینیم آلکوکساید ^۵	درمان‌های استحکام بخش
به‌سبب اکسایش چربی و روغن می‌تواند موجب تردی و سختی چرم شود، استفاده بیش از حد موجب تخریب چرم و تیرگی برگشت‌ناپذیر در چرم‌های جیر و فرسوده می‌شود	عدم گستردگی	نامشخص، با تاریخ استفاده زیاد	حاوی چربی جهت استحکام بخشی سطوح پودری	چرب‌کننده‌های چرم	
قابلیت اشتعال بالا، استفاده از حلال‌های سمی، شیری رنگ شدن پلیمر شفاف در تماس با رطوبت، توقف دسترسی تجاری در سال ۲۰۰۴	خیر	اوایل دهه ۱۹۷۰	رسوب‌گذاری با تبخیر حلال، با استفاده از قلم‌مو یا تزریق	پلی‌انتکس (اتیل پلی‌اکریلات) ^۶	
پیچیدگی کاربرد به‌سبب نیاز به بخارساز، کوره پیرولیز و توانایی در حفظ یک خلاء متوسط	خیر	اوایل دهه ۱۹۸۰	لایه اشباع پلیمر، رسوب‌گذاری مستقیم از فاز بخار	پاریلن ^۷	
توقف تولید	خیر	دهه ۱۹۸۰	پلیمر سخت‌شونده با رطوبت، اشباع کامل بستر چرم، رسوب منعطف	لانکروتان ۱۳۰۴ (پلی یورتان) ^۸	
-	بله	اوایل دهه ۱۹۸۰	رسوب‌گذاری با تبخیر حلال، استحکام بخشی مواد پودری	کلوسل جی، سلوجل ^۹	
-	بله	۱۹۹۸	رسوب‌گذاری با تبخیر حلال	Red-rot cocktail ^{۱۰}	

¹ Lamb

² Johnson

³ Potassium lactate (KC₃H₅O₃)

⁴ Imidazole (C₃H₄N₂)

⁵ Aluminum alkoxide

⁶ Pliantex (ethyl polyacrylate)

⁷ Parylene (polyparaxylylene)

⁸ Lankrothane 1304 (polyurethane)

⁹ Klucel G, Cellugel (hydroxypropyl cellulose)

¹⁰ Klucel G, ethanol/ IMS, SC6000

(ادامه جدول ۲)

دلیل کاهش یا توقف استفاده	وضعیت استفاده	تاریخ معرفی	عملکرد	نوع درمان	روش‌های سطحی
به سبب اکسایش چربی و روغن می‌تواند موجب تردی و سختی چرم شود، استفاده بیش از حد موجب تخریب چرم می‌شود	عدم گستردگی	نامشخص	موم موجود سطحی نرم ایجاد می‌کند	چرب‌کننده‌های چرم	
استفاده در چرم‌های باستانی، عدم شناخت اثرات به‌عنوان پوشش سطحی، احتمال چرب شدگی یا تیرگی چرم به سبب نم‌گیر بودن PEG	عدم گستردگی	نامشخص	موم موجود سطحی نرم ایجاد می‌کند	واکس‌های پلی‌اتیلن گلیکول ^۱	
	بله	دهه ۱۹۸۰	فیلم واکس تشکیل شده روی سطح چرم	موم رنسانس ^۲	
	بله	اوایل دهه ۱۹۸۰	فیلم اکریلیک/واکس تشکیل شده روی سطح چرم	SC6000	

۲- عوامل و فرآیند تخریب اسیدی

اکسایش بسیار سریع‌تر و مخرب‌تر است [۱۰]. این شکل از تخریب می‌تواند به‌عنوان پودری‌شدگی چرم و ناشی از دی‌اکسید گوگرد در نظر گرفته شود [۱۸]. البته حساسیت آثار تاریخی به تأثیرات آلاینده‌های محیطی، به هر دو عامل ماهیت ساختاری آنها و شرایط محیطی به‌ویژه دما و رطوبت نسبی بستگی دارد [۳]. تانن‌ها در چرم، به‌عنوان جاذب دی‌اکسید گوگرد عمل می‌کنند. ووترز^۳ [۱۹] نشان داده است که در شرایط یکسان، چرم‌های دباغی‌شده با تانن‌های متراکم دو برابر نمونه‌های دباغی‌شده با تانن‌های آبکافت‌شده، دی‌اکسید گوگرد جذب می‌کنند [۱۶]. در حال حاضر مشخص شده است که چرم‌های دباغی‌شده با تانن‌های متراکم نسبت به نمونه‌های تولیدشده با تانن‌های آبکافت‌شده، سریع‌تر تخریب می‌شوند [۱۴]. این چرم‌ها دچار تخریب هیدرولیتیک^۴ می‌شوند و گاهی بیش از ۶ تا ۸ درصد وزن خود، SO₂ جذب می‌کنند. با این حال، پس از انقلاب صنعتی، کاربرد تانن‌های متراکم در فرآیند چرم‌سازی به شدت افزایش یافت و این موضوع در کنار سایر عوامل دخیل در فرآیند چرم‌سازی، منجر به تولید محصولات ناپایدار و آسیب‌پذیر شد. تخریب اسیدی در واقع شایع‌ترین آسیب این آثار است که ناشی از جذب SO₂ موجود در جو و تأثیر بر چرم‌های دباغی گیاهی که عمدتاً بین سال‌های ۱۸۵۰ تا ۱۹۰۰ میلادی تولید شده‌اند، است [۶]. البته این نوع آسیب، محدود به آثار تولیدشده در این دوره نیست. لارسن^۵ [۲۰، ۲۱]، مطالعاتی را بر روی آثار چرمی باستانی مصر انجام داد که گویای آسیبی مشابه بود [۲۲]. همچنین بررسی بقایای یک لنگه کفش چرمی مربوط به دوره سلجوقی نیز، آسیبی مشابه با تخریب اسیدی و از نوع پیشرفته آن را نشان داد [۲۳].

با آغاز قرن ۱۹ میلادی، آلودگی هوا به سبب فعالیت مخرب آلاینده‌های

سرعت تغییرات و به عبارتی تخریب در چرم، وابسته به ویژگی‌های خود محصول (ماده خام، نوع دباغی و به‌طور کلی عوامل دخیل در فرآیند تولید چرم) و محیط پیرامون آن است. تخریب ممکن است تحت تأثیر عوامل شیمیایی، زیستی، فیزیکی و یا ترکیبی از این‌ها رخ دهد [۱۴]. اما به‌طور کلی تخریب چرم، یک فرآیند شیمیایی است که عوامل بسیاری در شکل‌گیری و پیشرفت آن مؤثر هستند. تخریب شیمیایی چرم‌های دباغی گیاهی، به‌طور کلی می‌تواند طی دو سازوکار آبکافت و اکسایش رخ دهد. اکسایش معمولاً به وسیله رادیکال‌های آزاد تولید شده ناشی از حرارت، UV و آلاینده‌هایی چون SO₂ و NO_x رخ می‌دهد. ابتدا زنجیره‌های جانبی برخی آمینو اسیدها درگیر اکسایش می‌شوند، اما این آسیب می‌تواند در سرتاسر اسکلت کلاژن و جدایش پیوندهای کووالانسی N-C رخ دهد. آبکافت نیز به وسیله یون‌های هیدروژن و هیدروکسیل، خصوصاً زمانی که آلاینده‌های جوی همچون SO₂ و NO_x در حضور رطوبت فعالیت می‌کنند و ساختار کلاژن دچار تغییر و جدایش پیوندهای پپتید شده است، کاتالیز می‌شود [۱۵]. دی‌اکسید گوگرد به‌عنوان منبع اصلی ایجاد محیط اسیدی شناخته می‌شود، که آبکافت را به دنبال دارد. رادیکال‌های آزاد با انرژی بالا ناشی از عوامل ذکر شده، ازن و همچنین واکنش‌های شیمیایی خاص، شروع اکسایش را در پی دارند. سایر جنبه‌های محیطی همچون گرما، رطوبت و حضور گازهای اسیدی، بخشی از عوامل تخریب را تشکیل می‌دهند و نقش مهمی در افزایش میزان اکسایش یا آبکافت ایفا می‌کنند [۱۶]. هر دو شکل تخریب اکسایش و آبکافت، فرآیندهایی برگشت‌ناپذیر هستند، که به وسیله آنها ترکیبات شیمیایی چرم به شکل اساسی تغییر می‌کنند [۱۷]. با این حال، تخریب اسیدی و در شکل پیشرفته آن، پوسیدگی قرمز، در مقایسه با تخریب

³ Wouters

⁴ Hydrolytic degradation

⁵ Larsen

¹ Polyethylene glycol (PEG) waxes

² Renaissance Wax

شرایط پایدار زنجیره‌های پپتیدی می‌شود. این اتفاق موجب شکست پیوندهای بین آمینو اسیدها در کلاژن [۱۷، ۱۶] و تشکیل آمینو اسیدهای آزاد و نمک‌های آمونیم (سولفات آمونیم) می‌شود؛ که این نمک‌ها به شکل پودر سفید در چرم رسوب می‌کنند [۳]. یون‌های هیدرونیوم با شکست اتصالات بین آمینو اسیدها در زنجیره کلاژن، باعث تضعیف ساختار چرم، کاهش استحکام و پودری شدن آن می‌شوند [۱۰]. در جلد‌های چرمی نیز تحت تأثیر این تضعیف ساختاری، باز و بسته کردن جلد در نهایت منجر به از هم پاشیدن چرم می‌شود [۳]. رنگ قرمز ایجاد شده در این تخریب نیز به واسطه آبکافت تانن‌های متراکم و در نتیجه، تشکیل فلوبافن‌ها^۳ و آنتوسیانیدهای قرمز رنگ است [۱۰]. همچنین ایجاد این رنگ قرمز می‌تواند در جریان اکسایش کاتکول به ارتو-کینون^۴ نیز رخ دهد؛ که در این واکنش نیز آهن و مس که به‌صورت ناخالصی و یا افزودنی در چرم وجود دارند، به‌عنوان کاتالیزور در گسترش آن عمل می‌کنند [۲۸، ۲۳].

معمولاً پوسیدگی قرمز همراه با کاهش استحکام، پایداری گرمایی و pH، پودری شدن چرم و افزایش قرمزی در رنگ چرم است [۱۰]. دمای چروکیدگی^۵ چرم‌های دباغی گیاهی معمولاً بین ۷۰ تا ۸۵ درجه سانتی‌گراد است که با تخریب چرم، کاهش می‌یابد [۲۹]. این کاهش به‌گونه‌ای است که دمای چروکیدگی در چرم‌های شدیداً تخریب‌شده، در برخی موارد به ۳۰ درجه سانتی‌گراد نیز کاهش می‌یابد. pH نیز در چرم‌های سالم معمولاً حداقل بین ۳/۵ تا ۴/۵ است در حالی که در چرم‌های با تخریب اسیدی، کمتر از ۳ نیز مشاهده می‌شود [۳۱، ۳۰، ۶]. بر اساس گزارش فلوریان^۶ [۱۶]، افزایش حرارت، تغییر میزان رطوبت و کاهش pH، می‌تواند واکنش‌های آبکافت را در تخریب اسیدی چرم تسریع کنند. سرعت آبکافت، به‌میزان زیادی به pH بستگی دارد. بررسی‌های پیشین، افزایش سریع تخریب در pH کمتر از ۳ را نشان داده است. همچنین میزان تخریب به رطوبت نسبی نیز بستگی دارد، مطالعات گویای نرخ تخریب آهسته‌تر آبکافت در رطوبت نسبی کمتر از ۶۰ درصد بوده است [۲۷]. به‌طور کلی اگر pH خارج از محدوده ۳ تا ۶ باشد چرم ناپایدار است؛ که برای pH کمتر از ۳ به مفهوم حمله اسیدی و عموماً اسید سولفوریک به چرم است؛ که یک اکسنده قوی و عامل تجزیه زنجیره پروتئینی چرم و پودری شدن آن است [۲۵].

سایر آلاینده‌ها نیز ممکن است در فرآیند تخریب نقش داشته باشند [۲۷]. دی‌اکسید نیتروژن، تخریب ناشی از دی‌اکسید گوگرد را افزایش می‌دهد و سولفید هیدروژن نیز منجر به تخریبی مشابه با SO₂ در چرم می‌شود [۳۲]. در شرایط اکسنده، تری‌اکسید تشکیل شده در چرم، در حضور اکسیژن ممکن است تشکیل دی‌اکسید گوگرد و ازن که یک ماده اکسنده قوی است بدهد؛ که آسیب‌های ناشی از اکسایش را در پی دارد [۱۶]. هر چند دی‌اکسید گوگرد و اکسیدهای نیتروژن بخش

تولید شده در جریان فعالیت‌های صنعتی، به یکی از مهم‌ترین عوامل تخریب آثار تاریخی تبدیل شد. حضور این عوامل در فضای اتمسفر موزه‌ها، کتابخانه‌ها و آرشیوها، با توجه به فرآیندهای پیچیده شیمیایی همچون اکسایش که برگشت‌ناپذیر است، تهدیدی دائمی برای اموال فرهنگی می‌باشد و مواد تشکیل‌دهنده آنها را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۳]. اسید سولفوریک که شایع‌ترین ترکیب تحمیل‌کننده آبکافت اسیدی و تخریب چرم‌های تاریخی است، محصول همین آلاینده‌های صنعتی است و از این‌رو اغلب در چرم‌های این دوره یافت می‌شود [۱۷]. منشأ ایجاد اسید سولفوریک در چرم، یا محیط آلوده و یا خود چرم است که در واقع اسید در فرآیند فرآوری آن مورد استفاده قرار گرفته است. تشکیل این اسید بر تانن‌های گیاهی به‌ویژه گروه متراکم تأثیر می‌گذارد، کمپلکس کلاژن-تانن را تجزیه کرده، موجب آسیب اسیدی و در نهایت پوسیدگی قرمز می‌شود. هر چند در غلظت‌های پایین، اسید سولفوریک در کنار اکسیژن بر بافت چرم اثر می‌گذارد و موجب شکننده شدن، به‌ویژه در مناطق اتصال و قسمت‌های بالای پوشش‌ها می‌گردد، اما در ادامه تخریب منجر به پاره شدن چرم می‌شود [۲۴]. علاوه بر این، اسیدهای دیگری همچون اسیدهای آلی و محصولات تخریب آمینو اسیدها و شکست تانن‌ها نیز وجود دارند، که شرایط اسیدی چرم‌های تاریخی را موجب می‌شوند. همان‌طور که ذکر شد، این شرایط اسیدی گاهی اوقات ناشی از باقیمانده فرآیند دباغی است، اما عموماً از حضور آلاینده‌های جوی و عمدتاً از اکسایش دی‌اکسید گوگرد ناشی می‌شود [۲۵]. همچنین عواملی چون روغن‌های سولفونه‌شده، مواد دباغی گیاهی سولفیت‌شده، عصاره سلولز سولفیت^۱ و مواد دباغی سنتزی نیز به‌عنوان منابع سولفور در چرم شناخته می‌شوند [۲۶].

اما در این میان، معمولاً اسید سولفوریک به‌عنوان اصلی‌ترین عامل ایجاد آبکافت اسیدی چرم‌های تاریخی شناخته می‌شود [۱۶]. این اسید ناشی از دی‌اکسید گوگرد در حضور رطوبت است، که موجب خسارت‌های قابل‌توجهی به مواد آرشیوی می‌شود. SO₂ یک گاز اسیدی محلول در آب است که از سوخت‌های مختلف نشأت می‌گیرد [۳]. دی‌اکسید گوگرد موجود در جو در پیشرفت پوسیدگی چرم تأثیرگذار است و در حضور نور خورشید به تری‌اکسید گوگرد تبدیل می‌شود. همچنین تانن‌ها، به‌خصوص کاتکول‌ها^۲ با توجه به اکسنده‌گی بیشتر نسبت به پیروگالول‌ها، در این اکسایش موثر هستند. تری‌اکسید گوگرد توسط تانن جذب چرم می‌شود و سپس با رطوبت هوا وارد واکنش شده و پس از آب‌دار شدن، تولید اسید سولفوریک می‌کند. در ادامه اسید سولفوریک به‌شکل یون هیدرونیوم مخرب و فعال تفکیک می‌شود [۲۷، ۱۶، ۳]. البته این نکته نیز حائز اهمیت است که فلزاتی که به‌صورت ناخالصی در چرم وجود دارند، به‌ویژه آهن، نقش کاتالیزوری داشته و اکسایش SO₂ به SO₃ را تسریع می‌کنند [۲۷، ۳].

تشکیل این یون‌های مثبت هیدرونیوم، باعث کاهش pH به پایین‌تر از

³ Phlobaphenes

⁴ Ortho-quinone

⁵ Shrinkage temperature

⁶ Florian

¹ Sulphite cellulose

² Catechol

۳- روش‌ها درمان تخریب اسیدی

۳-۱- استحکام بخش‌ها

به‌طور کلی تأثیر استحکام‌بخشی در درمان چرم، به دو عامل قدرت چسبندگی به بستر و توانایی نفوذ در آن بستگی دارد. موارد متعددی از استحکام‌بخش‌ها در دهه‌های گذشته جهت درمان تخریب اسیدی مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند.

نایلون محلول^۵ از جمله این موارد است و اولین بار وارنر^۶ در سال ۱۹۵۸ آن را به‌منظور استحکام‌بخشی چرم‌های با سطح پودری پیشنهاد کرد که مستلزم غوطه‌وری جهت نمک‌زدایی است. البته این توصیه با توجه به مشکلات این روش، چندان دوامی نداشت [۳۳]. بر اساس گزارش سیس^۷ [۳۴]، نایلون محلول با توجه به نیروی انقباض قوی، می‌تواند موجب تغییر شکل چرم شود. همچنین از نفوذپذیری پایینی برخوردار است و با گذشت زمان نامحلول می‌شود [۱۰]. علاوه‌براین، چسب‌های اتیلن وینیل استات (EVA)^۸ و چسب اکریلیکی HV ۴۹۸ (متیل متا کریلات و بوتیل اکریلات)^۹ تغلیظ شده با اکریلیک بوتیل استر^{۱۰} نیز برای استحکام‌بخشی چرم، استفاده شده‌اند. HV ۴۹۸ در موارد بسیار استثنایی که چرم به شکل جبران‌ناپذیری تخریب شده، ممکن است مورد استفاده قرار گیرد. اما EVA، به‌سبب میزان آب بالا و تمایل به تولید اسید استیک که تشدید کننده تخریب هستند، چندان توصیه نمی‌شود [۹].

واترر^{۱۱} [۸]، جهت درمان پوسیدگی قرمز، ماده‌ای در حالت مایع را که با تبخیر سریع حلالی مناسب، بتواند به‌طور کامل و آسان توسط چرم جذب شود و در کنار داشتن توانایی حمایت از ساختار تضعیف‌شده چرم، خصوصیات و ظاهر آن را نیز تغییر ندهد، مناسب دانست. وی در گزارش خود، استحکام‌بخشی چرم را با استفاده از محلول رقیق رزین پلی اکریلات^{۱۲} انجام داد و به‌معرفی و استفاده از پلی‌انتکس جهت درمان چرم‌های شکننده و خصوصاً دچار پوسیدگی قرمز پرداخت. این ماده در دهه ۱۹۷۰ معرفی شد [۹] و یکی از محبوب‌ترین استحکام‌بخش‌های چرم بر پایه اتیل‌اکریلات^{۱۳} در قرن گذشته بوده‌است [۱۰] و تولید تجاری آن از سال ۲۰۰۴ متوقف شد [۳۳، ۳۵]. از جمله مهم‌ترین مشکلات آن، می‌توان به اشتعال‌پذیری بالا، استفاده از حلال‌های سمی و تغییر رنگ و شیری شدن پلیمر شفاف آن در تماس با رطوبت اشاره کرد [۹]. همچنین بر اساس گزارش ویلز^{۱۴} [۳۶]، استفاده از آن تغییر رنگ و سختی چرم را نیز در پی دارد.

موریس و سیفرت^{۱۵} [۱۸]، جهت استحکام‌بخشی نقاط مشکوک به پوسیدگی

قابل توجهی از آلاینده‌های جوی را تشکیل می‌دهند؛ اما در حضور نور خورشید، اکسیدهای نیتروژن و هیدروکربن‌ها واکنش داده و محصولات جدیدی همچون ازن، دی اکسید نیتروژن و پراکسی استیل نترات^۱ را تشکیل می‌دهند؛ که می‌توانند در اکسایش پروتئین درگیر باشند [۲۷]. اکسیدهای نیتروژن با گرم شدن دمای هوا و یا احتراق در موتورهای سوختی و کوره‌هایی که از زغال سنگ، چوب، گاز یا نفت کوره استفاده می‌کنند، به‌وجود می‌آیند. این اکسیدها در آب محلول هستند و تشکیل اسید نیتریک یا نیتروس^۲ می‌دهند؛ که اسیدی بسیار قوی است و به‌عنوان یک عامل اکسنده قوی برای بسیاری از آثار عمل می‌کند [۳]. با این حال، این نکته نیز قابل اشاره است که شواهدی وجود دارد که در جو به‌شدت آلوده، محیط اسیدی واکنش‌های اکسایش را مهار می‌کند [۱۴]. این شواهد بر اساس مجموعه پژوهش‌هایی که توسط گروهی از دانشمندان حفاظت^۳ صورت گرفت، مطرح شده است. این بررسی‌ها نشان داد که تخریب شیمیایی چرم، ترکیبی از اکسایش و آبکافت است؛ که به‌خلاف نتایج این بررسی‌ها در ادامه اشاره شده است. در محیط‌های کم آلوده، تخریب عمدتاً با تغییر اکسایش همراه است. این تغییر می‌تواند تحت تأثیر نور، گرما و یا رادیکال‌های آزاد، فعال شود. در حالت دوم می‌تواند از اکسایش خود به خودی چربی‌ها و یا شکست پلی‌فنل‌های تانن به‌وجود آید. اثر اصلی بر ماکرومولکول کلژن، تبدیل زنجیره‌های جانبی قلیایی لیزین، هیدروکسی لیزین و آرژنین به گروه‌های اسیدی همچون گلوتامیک اسید و آلفا-آمینو آدیپیک اسید^۴ است. در شیوه‌ای مشابه، پرولین و هیدروکسی پرولین نیز می‌توانند از طریق تخریب اکسایش، منجر به تشکیل گلوتامیک و اسپارتیک اسید شوند. نتایج این بررسی نشان داد که چرم‌های پیرسازی شده طبیعی در شرایط نسبتاً ناآلوده، در مقایسه با چرم‌های جدید، از میزان آمینو اسیدهای قلیایی آنها کاسته و آمینو اسیدهای اسیدی آنها افزایش یافته است. همچنین در این ارزیابی، آلفا آدیپیک اسید در این چرم‌ها یافت شد، در حالی که در چرم‌های جدید وجود نداشت. از سوی دیگر به‌نظر می‌رسد تأثیر عمده در محیط‌های به‌شدت آلوده، آبکافت اسیدی مستقیم پیوندهای بین آمینو اسیدها در زنجیره اصلی پروتئین است [۱۴]. بر این اساس، می‌توان نتیجه گرفت که تخریب شیمیایی چرم‌های دباغی‌شده گیاهی، در هر دو محیط آلوده و غیرآلوده رخ می‌دهد و همواره هر دو واکنش اکسایش و آبکافت، درگیر هستند. سازوکار غالب، بستگی به شرایط دقیقی که چرم در معرض آن قرار گرفته است، دارد. همچنین باید توجه داشت که میزان تخریب چرم‌هایی که عمدتاً در معرض اثرات هیدرولیتیک اتمسفر اسیدی شهری قرار دارند، بسیار بیشتر از آسیب اکسایش در چرم‌های موجود در محیط فاقد آلاینده است [۱۴]. از این رو، تخریب شناخته شده تحت عنوان پوسیدگی قرمز و یا تخریب اسیدی، در واقع ترکیبی از اکسایش و آسیب هیدرولیتیک پوست‌های دباغی‌شده گیاهی است [۱۴].

¹ Peroxyacetyl nitrate

² Nitrous acid

³ European commission STEP and environment programmes

⁴ Alpha-amino adipic acid

⁵ Soluble nylon (N-meythoxymethyl nylon)

⁶ Werner

⁷ Sease

⁸ Ethylene-vinyl acetate

⁹ Methyl methacrylate- butyl acrylate

¹⁰ Acrylic butylester

¹¹ Waterer

¹² Polyacrylate

¹³ Ethyl acrylate

¹⁴ Wills

¹⁵ Morris and Seifert

جلدها) در آمریکا و بخش‌هایی از اروپا است [۹]. لافرانس^{۱۶} [۴۷]، گزارشی مبنی بر حفاظت از بیش از یکصد نمونه کفش و قطعات چرمی منتشر کرد که از کلوسل جی ۲ درصد در اتانول به‌عنوان عامل استحکام‌بخشی قسمت‌های ترد شده چرم، استفاده کرده بود. کلوسل یک سلولز اتر^{۱۷} است که یا به‌صورت محلول در IMS^{۱۸} اتانل یا ایزوپروپانل آماده می‌شود و یا به شکل سلوجل^{۱۹}، که محلولی از پیش تهیه‌شده در ایزوپروپانل است استفاده می‌شود [۹]. این ماده از درمان‌های رایج تخریب اسیدی بر پایه سلولز است که تحت عناوین سلوجل و کلوسل جی/ای در استحکام‌بخشی چرم مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳۰]. البته نشاسته نیز برای اهداف مشابه با استفاده از کلوسل جی، مورد استفاده قرار گرفته است. اما نشاسته می‌تواند موجب تغییر رنگ برگشت‌ناپذیر و تردی چرم‌های آسیب دیده شود [۹]. به‌طور کلی کلوسل جی را می‌توان متداول‌ترین ماده مورد استفاده در استحکام‌بخشی چرم‌های دارای تخریب اسیدی در چند دهه گذشته دانست. با این حال نظریات مختلفی بر عدم کارایی مناسب آن نیز وجود دارد، از جمله برخی اظهار نظرها به‌عدم قابلیت نفوذ مناسب کلوسل جی در ساختار فیبری چرم که منجر به ادامه تخریب چرم‌های شکننده و پودری می‌گردد، و یا به عدم پایداری آن در شرایط اسیدی اشاره کرده‌اند [۹]. این ماده هر چند تغییرات کمی در ظاهر چرم ایجاد می‌کند، اما گزارشاتی مبنی بر تغییرات ساختاری آن با گذشت زمان نیز منتشر شده است [۴۸] و همچنین در کنار اسید سولفوریک موجود در چرم و یا به‌عنوان محصول فرعی تخریب آن، تجزیه شده و به مرور زمان سخت می‌شود [۴۹]. در ادامه، فیلیپس^{۲۰} [۴۵]، گزارشی از ارزیابی تجربی روشی جهت استحکام‌بخشی چرم‌های تاریخی (بعلاً دارای پوسیدگی قرمز) منتشر کرد. در این بررسی که پلی‌متیل‌اکریلات^{۲۱} مورد ارزیابی قرار گرفت، مشاهدات گویای عدم کارایی مناسب این روش در استحکام‌بخشی چرم‌های پوسیده بود. علاوه بر این، پلی‌یورتان نیز برای اهداف حفاظتی به کتابخانه بریتانیا پیشنهاد شده بود. رزین‌های پلی‌یورتان دو بخشی^{۲۲}، به‌سبب افزایش مقاومت به سایش و براقیتی که به چرم می‌دهند، به‌طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۵۰]. با این حال ویلز^{۲۳} و همکارانش [۵۰]، در گزارش خود ارزیابی چند مورد استحکام‌بخش (جدول ۳) در راستای انتخاب گزینه مناسب در جریان درمان یک زین چرمی، به رنگ‌رفتگی پلی‌یورتان در جریان پیرسازی اشاره کردند و در نهایت نیز ترکیب پارالوئید B-72 و F-10 جهت استحکام‌بخشی این زین انتخاب شد.

قرمز در یک نمونه چرمی، پس از خشکاندن انجمادی^۱ و استفاده از BML^۲ از محلول ۲۰ درصد اکریلیک B-72 در الکل اتیلیک استفاده کردند. البته باید به عدم انعطاف کافی پارالوئید B-72 پس از خشک شدن نیز اشاره داشت که عملاً آن را به گزینه‌ای نامطلوب در شرایط معمول درمان تبدیل می‌کند. نیکیتینا^۳ [۳۷] نیز اشباع پوشاک خزی با یک پراکنش‌کننده آبی از کوپلیمر وینیل استات^۴ و ۲-اتیل هکسیل اکریلات^۵ را مورد بحث قرار داد. در همان سال تامپسون^۶ [۳۸]، به تأثیر استحکام‌بخشی Beva 371 روی چرم اشاره کرد. این چسب جدید، در اوایل دهه ۱۹۷۰ میلادی، توسط گوستاو برگر^۷ ساخته و به حوزه مرمت آثار تاریخی معرفی شد و در ابتدا در زمینه آثار نقاشی و به‌عنوان یک استحکام‌بخش و چسب پوششی توسعه یافت و پس از آن وارد حوزه چرم و حتی چرم‌های دارای تخریب اسیدی و پوسیدگی قرمز شد [۳۹]. بر همین اساس کروندال^۸ و همکاران [۳۹]، به مرور گزارش‌های مرتبط با Beva 371 و کاربرد آن به‌عنوان چسب در درمان محصولات چرمی و پوستی پرداختند. علاوه بر این، برخی از آثاری که در دهه ۱۹۸۰ با استفاده از این ماده درمان شده بود را نیز مورد بازبینی مجدد قرار دادند. علاوه بر این موارد، هالیبیک و ون سوئست^۹ [۴۰]، هالیبیک [۴۱] و ون سوئست و همکارانش [۲۵]، گزارش‌هایی را پیرامون استفاده از استحکام بخش اپوکسی آلیفاتیک^{۱۰} منعطف و همچنین بهبود آن منتشر کردند که در ابتدا توسط مونیکندام^{۱۱} [۴۲]، به‌عنوان استحکام بخش چوب فرموله شده بود.

در ادامه ارائه روش‌های درمانی چرم، هیدروکسی پروپیل سلولز^{۱۲} یا کلوسل جی معرفی شد. هیدروکسی پروپیل سلولز، به‌عنوان یک چسب مرمتی از اوایل دهه ۱۹۸۰ معرفی و توصیه شد [۴۳]. در سال ۱۹۸۱، کاینز^{۱۳} [۴۴] گزارشی را مبنی بر استفاده از کلوسل جی در چرم منتشر کرد. کاینز برای چندین سال از هیدروکسی پروپیل سلولز به‌عنوان استحکام بخش جلد‌های چرمی در کتابخانه کالج ترینیتی در دوبلین^{۱۴} استفاده می‌کرد [۴۵]. علاوه بر چرم، کلوسل جی در زمینه حفاظت از پارچه‌های تاریخی نیز مورد استفاده قرار گرفت [۴۳]. لائوسون و یامازاکی-کلیس^{۱۵} [۴۶] نیز، کلوسل جی را به‌عنوان روش درمانی پارشمن مورد بررسی قرار دادند.

پس از کاینز، به‌مرور استفاده از این ماده در درمان چرم‌های تاریخی گسترش یافت. در حال حاضر کلوسل جی به‌عنوان یک ماده استحکام‌بخش، یکی از پرکاربردترین مواد در حفاظت چرم (خصوصاً

¹ Freeze-drying

² British Museum Leather Dressing

³ Nikitina

⁴ Vinyl acetate

⁵ 2-Ethylhexyl acrylate

⁶ Thompson

⁷ Gustav Berger

⁸ Kronthal

⁹ Hallebeek and van Soest

¹⁰ Aliphatic epoxy

¹¹ Munnikendam

¹² Hydroxypropyl cellulose

¹³ Cains

¹⁴ Trinity college library, Dublin

¹⁵ Lawson and Yamazaki-Kleps

¹⁶ Lafrance

¹⁷ Cellulose ether

¹⁸ Industrial methylated spirits

¹⁹ Cellugel

²⁰ Phillips

²¹ Polymethyl acrylate

²² Two-part polyurethane resins

²³ Wills

جدول ۳- استحکام بخش‌های مورد ارزیابی توسط ویلز و همکاران [۴۹].

نام	ترکیب شیمیایی
کلوسل جی	هیدروکسی پروپیل سلولز
پلیانتکس	اتیل اکریلات
ترکیب ۵۰/۵۰ (جرمی) پارالوئید	اتیل متاکریلات/بوتیل متاکریلات
F-10 و B-72	ایزو بوتیل متاکریلات ^۱
پارالوئید B-67	ایزو بوتیل متاکریلات/بوتیل متاکریلات
لاسکو ۶۶۰/۶۷۵	پلی یورتان یک بخشی
لانکروتان ۱۳۰۴	پلی یورتان یک بخشی
کواسیلان EL1263 ^۲	

یکی دیگر از درمان‌های رایج، استفاده از red rot cocktail است. این ترکیب در واقع یکی از پیشرفت‌های اخیر در استفاده از SC6000 است که در سال ۱۹۹۸ در CCAHA^۴ در فیلادلفیای آمریکا تولید و توسعه یافت و در سال ۲۰۰۳ معرفی شد و از ترکیب استحکام بخش کلوسل جی، SC6000 و یک حلال، آماده می‌شود. ترکیب کلوسل جی و SC6000، برای چرم‌های تاریخی ضعیف و شکننده، به‌عنوان یک استحکام‌بخش مناسب عمل می‌کند [۹، ۴۹].

ماهونی و پرلستاین^۵ [۱۰، ۵]، به بررسی ویژگی‌های استحکام‌بخشی چند روش درمانی با هدف جایگزینی یک ماده طبیعی و روشی کارآمد در درمان چرم‌های پودری شده با تخریب پوسیدگی قرمز، پرداخت. در این راستا دو ترکیب گیاهی کیتوسان^۶ و نری^۷ همراه با سلولج و ترکیب کلوسل جی و موم اکریلیک SC6000 (red-rot cocktail) مورد مقایسه قرار گرفتند. مطالعه وی بر ارزیابی عملکرد استحکام‌بخشی، تغییرات بصری و فیزیکی چرم و ثبات شیمیایی استحکام‌بخش‌ها در جریان پیرسازی حرارتی و نوری متمرکز شده بود. نتایج بررسی وی نشان‌دهنده عملکرد مناسب‌تر سلولج نسبت به سایر روش‌های استحکام بخشی بود. نری هر چند ثبات شیمیایی بالایی در برابر پیرسازی حرارتی و نوری از خود نشان داد، اما منجر به تیره و تغییر شکل چرم شد و همچنین در حلال آب که برای چرم نامناسب است، مورد استفاده قرار می‌گیرد. کیتوسان در ایزوپروپانل، هر چند تغییرات ظاهری و رنگی بسیار پایینی دارد، اما متأسفانه در برابر پیرسازی نوری و حرارتی پایداری شیمیایی بسیار پایینی از خود نشان داد. کلوسل + SC6000 و سلولج، کاربرد آسانی در استحکام بخشی چرم داشتند و بر اساس نتایج، سلولج پایداری مناسب‌تری در برابر تغییرات نشان داد.

جانسون [۹] نیز جهت ارزیابی درمان استحکام‌بخشی و پوشش سطحی در چرم‌های دارای تخریب اسیدی، موادی شامل سلولج، کلوسل، SC6000،

موم رنسانس و یا ترکیبی از آنها را مورد بررسی قرار داد. وی نشان داد که دمای چروکیدگی نمونه‌های چرم که با این مواد درمان شده‌اند، به سبب عدم پایداری آنها، پس از پیرسازی کاهش شدید داشته است؛ به‌گونه‌ای که پس از فرآیند پیرسازی تسریعی ۶ و ۱۲ هفته‌ای، برخی نمونه‌ها نسبت به نمونه‌های بدون درمان نیز کاهش بیشتری در دمای چروکیدگی نشان دادند. با این وجود جانسون به‌عدم تأثیر روش‌های درمانی در تسریع روند تخریب اشاره می‌کند.

علاوه بر ماده درمانی، نوع حلال مورد استفاده نیز حائز اهمیتی ویژه است. بر همین اساس عبدالمکسود^۸ [۵۱]، به ارزیابی پلیمرهای مورد استفاده در استحکام‌بخشی پارشمن پرداخت که ارزیابی وی نشان‌دهنده عملکرد بهتر پلیمرهای محلول در حلال‌های آلی، نسبت به حلال آبی بود. البته استفاده از حلال‌های آلی نیز، بعضاً همراه با مشکلاتی است. گنزالز^۹ و همکارانش [۵۲]، تأثیر ایزوپروپانل به‌عنوان یک حلال متداول مرمتی را بر پارشمن مورد بررسی قرار دادند که بر اساس نتایج حاصل، برخی تغییرات ساختاری در کلاژن را به‌همراه دارد. بررسی اشیاء تاریخی، خصوصاً پارشمن که در معرض درمان‌های مرمتی و حفاظتی قرار گرفته‌اند نیز مشخص کرده است که درمان‌های بر پایه آب و اتانول، تسریع‌کننده دگرگونی ریختی الیاف کلاژن در پارشمن و یا چرم‌های دباغی‌شده گیاهی هستند [۵۳].

۳-۲- پوشش‌های سطحی

با وجود استفاده گسترده‌تر استحکام‌بخش‌هایی هم‌چون کلوسل جی، استفاده از پوشش‌های سطحی بسیار بحث‌برانگیز است. پوشش‌های سطحی در زمینه حفاظت، بر پایه واکس آماده‌سازی می‌شوند و معمولاً با هدف بازگرداندن سطحی صاف در چرم که به سبب تخریب لایه گرین^{۱۰} دست رفته است، پس از استحکام‌بخشی و مرمت مورد استفاده قرار می‌گیرند. از آنجایی که استحکام‌بخشی به‌تنهایی نمی‌تواند خصوصیات سطحی که به‌واسطه تخریب لایه گرین از بین رفته است را بازگرداند و با توجه به امکان آسیب‌پذیری ترک‌های سطحی، برخی از حفاظت‌گران بر اساس این استدلال و برای جلوگیری از آسیب‌های بعدی، استفاده از پوشش سطحی پس از استحکام‌بخشی را ضروری می‌دانند. سایرین نیز پوشش‌های سطحی را در درجه اول به‌عنوان عامل زیبایی دانسته و از این رو استفاده از آنها را در چرم‌های تاریخی توجیه‌پذیر نمی‌دانند [۹].

به‌طور کلی، بر اساس آزمون‌های دهه‌های اول قرن بیستم میلادی، جو آلوده یکی از مهم‌ترین عوامل تخریب جلد‌های چرمی شناخته شد. محصولات احتراق سوخت بسیار خورنده هستند و به چرم‌ها حمله و تخریب را تسریع می‌کنند. اثر این ناخالصی‌های جوی را ممکن است بتوان با روش‌های مختلفی همچون پرداخت سطحی یا چرب کردن چرم چه در زمان تولید و چه در زمانی که صحافی صورت گرفته، خنثی کرد [۵۴].

¹ Isobutyl Methacrylate

² Lascaux acrylic resin 660/675

³ Quasilan EL1263

⁴ The Conservation Center for Art & Historic Artifacts

⁵ Mahony and Pearlstein

⁶ Chitosan (1-4, 2-amino-2-deoxy-β-D-glucan)

⁷ Neri

⁸ Abdel-Maksoud

⁹ Gonzalez

¹⁰ Grain layer

جلدهای چرمی که دارای دباغی گیاهی هستند، سرعت تخریب را کاهش می‌دهد، اما تأثیر قابل توجهی در افزایش استحکام چرم ندارد و از این رو استفاده از پلیمر به‌منظور تقویت چرم‌های سست ضروری است؛ که مواردی از آنها در گزارش هاینس^۶ [۵۶] مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند. بر اساس مطالعات وی، اشباع لانکروتان^۷ ۱۳۰۴ و پوشش سطحی ترکیب موم/پلیمر اکریلیک^۸ تا ۹۰ درصد، میزان جذب دی‌اکسید گوگرد را کاهش می‌دهد و از این رو به مرمت‌گران، استفاده از این پوشش سطحی پس از دباغی مجدد و اشباع توصیه شده است. در ارزیابی نمونه‌های تیمار و پوشش داده شده، قرمزشدگی چرم‌ها محدود به سطح چرم است در حالی که در نمونه‌های بدون درمان، تغییر رنگ در لایه‌های زیرین نیز مشهود است و همچنین هیچ یک از نمونه‌های پوشش داده شده با امولسیون‌های موم اکریلیک (SC6000) تغییر رنگی را نشان ندادند. لانکروتان^۷ ۱۳۰۴ (پلی یورتان) نیز در بین چند پلیمر مورد بررسی برای این هدف، دارای خصوصیات مناسبی بود. البته اشباع با پلی یورتان عملی برگشت‌ناپذیر است؛ اما با این حال زمانی که مرمت‌گر با تخریبی با این سرعت و شدت پوسیدگی مواجه می‌شود، درمان سریع و مؤثر باید در دستور کار قرار گیرد [۵۶]. هر چند در صورت وجود قابلیت استخراج مجدد پلیمر نیز، این عمل می‌تواند آسیب‌های غیرقابل جبرانی را به‌همراه داشته باشد.

۳-۳- عوامل تثبیت‌کننده

در طبقه‌بندی درمان‌های تخریب اسیدی چرم، مواد مختلفی از عوامل پیونددهنده^۹ عرضی، دباغی مجدد و یا نمک‌های بافر در گروه تثبیت‌کننده‌ها جای می‌گیرند که سابقه طولانی در استفاده از آنها وجود دارد و مطالعات اخیر در اقدامات مداخله‌گرانه، بیشتر متمرکز بر این حوزه بوده است.

اینس^۸ در مطالعات خود نشان داد که نان-تانن‌های موجود در عوامل دباغی گیاهی، نقش محافظ در برابر این تخریب را ایفا می‌کنند [۵۷]. بر اساس گزارشات تحقیقاتی اینس، نمک‌هایی که به‌صورت طبیعی در مواد دباغی گیاهی وجود دارند، منجر به افزایش ماندگاری چرم می‌شوند و این نتایج زمینه‌ساز افزودن نمک‌های بافر توسط چرم‌سازان و استفاده در جلد بود [۲۷]. اینس [۵۸] در همان زمان نیز استفاده از پتاسیم لاکتات^۹ را به‌عنوان روش درمان این نوع آثار پیشنهاد کرد. البته مطالعات بعدی پیرامون پتاسیم لاکتات، اثر تخریبی و عدم پاسخگویی آن را نشان داد [۵۹]. به‌طور کلی سایر مطالعات نیز نشان داده است که نمک‌های بافر هر چند تمایل به کاهش تخریب دارند، اما همیشه نمی‌توان آنها را به‌عنوان مانعی کامل در برابر تخریب چرم دانست [۵۶].

بوکر^{۱۰} و همکارانش [۶۰] نیز تأثیر سولفات منیزیم^۱ بر تخریب چرم‌های

فری و ویچ^۱ [۵۵]، گزارشی مبنی بر نگهداری از جلدهای چرمی با سطحی پودری شده منتشر کردند که در این گزارش به ارائه راهکار درمانی بر پایه نیترات سلولز پرداختند؛ هر چند به لزوم روغن‌دهی چرم پیش از درمان نیز اشاره شده بود. این روش نه‌تنها همراه با خطرات بسیار زیاد استفاده از نیترات سلولز یا پیروکسیلین^۲ است و ویژگی‌های ظاهری چرم و خصوصیات فیزیکی آن را به‌شدت تحت تأثیر قرار می‌دهد، بلکه مشکل تخریب اسیدی در چرم را باقی گذاشته و حتی با تجزیه نیترات سلولز و تشکیل محصولات تخریب آن، این روند تسریع نیز می‌شود.

پس از استفاده از یک استحکام‌بخش و به‌ویژه کلوسل‌جی، مواد مختلفی به‌عنوان پوشش سطحی چرم به‌کار رفتند که می‌توان به موم رنسانس اشاره کرد. موم رنسانس در دهه ۱۹۵۰ در موزه بریتانیا توسعه یافت و ترکیبی از یک موم میکروبولوری^۳ و یک موم پلی‌اتیلن در یک حلال هیدروکربنی با نقطه اشتعال بالا است. این ماده به‌طور گسترده به‌عنوان پوشش سطحی در مرمت فلز استفاده شده است و توسط برخی از مرمت‌گران کتاب در چرم‌های شدیداً تخریب شده، به‌عنوان پوشش پس از استحکام‌بخشی با کلوسل و یا به‌تنهایی، مورد استفاده قرار می‌گیرد. موم رنسانس به‌سبب تمایل در ایجاد رسوب سفید بر سطح چرم‌های بافت‌دار، بیشتر در نمونه‌هایی با سطح گرین صاف مناسب است [۹].

یکی دیگر از درمان‌های معرفی شده برای پوسیدگی قرمز در آغاز دهه ۱۹۸۰، SC6000 است. این درمان در واقع پوشش سطحی جدیدی بود که توسط LCC^۴ در نورث‌همتون انگلستان معرفی شد [۴۹]. SC6000 را می‌توان به‌عنوان یک امولسیون اکریلیک و موم ریزبلور توصیف کرد، که البته فرمول دقیق آن به‌صورت عمومی منتشر نشده است. این ماده در اصل به‌عنوان درخشان‌کننده^۵ رویه کفش‌های چرمی، در صنعت چرم گسترش یافته بود و سپس در زمینه حفاظت از چرم‌های تخریب‌شده با آلاینده‌های اسیدی معرفی شد. در حال حاضر توسط LCC به‌عنوان پوشش سطحی عرضه و به فروش می‌رسد و توسط کالج دین غربی انگلستان^۵ به‌عنوان ماده حفاظت کتاب توصیه شده است. این ماده معمولاً به‌عنوان پوشش سطحی پس از استحکام‌بخشی با کلوسل‌جی استفاده می‌شود، اما در مواردی که چرم به‌شدت تخریب‌شده، به‌عنوان لایه‌ای محافظ در برابر لکه‌های تیره ناشی از آب نیز استفاده می‌شود [۹]. با این حال در عمل مشخص شده است که SC6000 نفوذ مناسبی در گرین ندارد و فیلم نسبتاً قوی موم و اکریلیک تشکیل‌شده روی سطح چرم تخریب‌شده، منجر به جدایش لایه گرین از کوریوم می‌شود. علاوه بر این، درخشش ناخواسته‌ای به چرم می‌دهد [۴۹].

علاوه بر استحکام‌بخشی، بعضاً پس از درمان‌های تثبیت و دباغی مجدد چرم نیز استفاده از پوشش‌های سطحی و یا استحکام‌بخش‌ها نیز ضرورت می‌یابد. برای نمونه، هر چند دباغی مجدد با ترکیبات آلومینیم در

⁶ Haines

⁷ Acrylic polymer/wax

⁸ Innes

⁹ Potassium lactate

¹⁰ Bowker

¹ Frey and Veitch

² Pyroxylin

³ Microcrystalline wax

⁴ Leather conservation center

⁵ West Dean college, UK.

کرم وارد واکنش شده و باعث خروج آن از ترکیب با پروتئین پوست می‌شوند. از این رو، این نمک‌ها نباید در چرم‌های دباغی کرم یا دباغی مجدد شده با کرم مورد استفاده قرار گیرند [۲۷]. گوتلیب^۸ [۶۳]، در بررسی رسوبات بلوری سفید رنگ تشکیل شده روی جلد‌های چرمی موجود در کتابخانه دانشگاه شیکاگو، نشان داد که منبع تشکیل این رسوبات که نمک‌های اسید لاکتیک^۹ هستند، لاکتات پتاسیم است که حدود ۲۵ سال قبل به‌عنوان درمان بر روی این آثار استفاده شده بود. در طول سال‌ها، روش‌های مختلفی جهت درمان چرم‌های تخریب‌شده استفاده و توسعه یافته‌اند و محلول‌های آبی پتاسیم لاکتات به‌طور گسترده به‌عنوان روشی معمول بر سطح جلد‌ها و سایر اشیاء چرمی به‌کار می‌رفت. متأسفانه در بسیاری از موارد پیش از خنثی‌سازی اسید توسط نمک‌های بافر، اثر مخرب حلال آب روی چرم‌های اسیدی، منجر به تیره‌شدن چرم‌های شدیداً ترد، می‌شود. به‌منظور جلوگیری از تأثیرات محلول‌های آبی، روش‌هایی با استفاده از بخار آمونیاک مورد آزمون قرار گرفت که در این روش‌ها شی در محفظه‌ای سر بسته و بر روی ظرفی باز از محلول هیدروکسید آمونیم قرار می‌گرفت. با این حال بخار آمونیاک یک قلیای قوی است و احتمال این خطر وجود دارد که حتی در محلول‌های رقیق نیز موجب تبدیل چرم‌های به‌شدت اسیدی به چرم‌هایی شدیداً قلیایی شود. یکی دیگر از جایگزین‌های مورد استفاده، یک باز آلی همچون ایمیدازول در یک حلال غیرآبی بود. با این حال ایمیدازول نیز عامل قلیایی شدن بیش از حد چرم بود [۱۴]. همچنین از سیکلوهگزیل آمین کربنات^{۱۰} نیز به‌منظور اسیدزدایی چند کتاب با جلد چرمی استفاده شده است [۶۱].

ون سوئست و همکارانش [۲۵]، استفاده از بخار آمونیاک را برای درمان چرم‌های با pH کمتر از ۳، پیشنهاد کردند. گاز آمونیاک که با اسید سولفوریک آزاد ترکیب می‌شود، سولفات آمونیم بی‌ضرر را تشکیل می‌دهد که اسیدزدایی این چرم‌ها را به‌همراه دارد. البته آمونیاک اضافی و تخییر نشده موجود در چرم در صورت تماس با آب، موجب تیره و سیاه شدن آن می‌شود. از این رو پیشنهاد شده است که به‌منظور تبخیر کامل آمونیاک، به‌مدت یک هفته از هیچ چرب‌کننده‌ای بر روی چرم استفاده نشود [۲۵]. علاوه بر درمان با آمونیاک، برای حفظ pH چرم در محدوده مطلوب بین ۳ تا ۶، استفاده از بافر در درمان نیز حائز اهمیت است. هر چند تمام بافرها برای این منظور مناسب نیستند و در این میان ون سوئست و همکارانش [۲۵]، ایمیدازول را به‌عنوان عامل بافر در ترکیب با چرب‌کننده ارائه شده، پیشنهاد دادند. اما با این وجود، عدم کارایی اکثر این ترکیبات، همچون نمک‌های بافر، پلی‌انتکس و یا بخار آمونیاک که به‌عنوان درمان تخریب اسیدی مورد استفاده قرار گرفته‌اند، تأیید شده است [۳۰].

جدا از ترکیبات بافری و قلیایی، عوامل متعدد دیگری نیز با توانایی دباغی چرم، مورد توجه و بررسی قرار گرفته‌اند. بر اساس مطالعات استرزلچک^{۱۱}

دباغی‌شده گیاهی (دباغی‌شده با عصاره‌های شاه بلوط و کوبراکو^۱) را مورد مطالعه قرار دادند. افزودن این ترکیب موجب افزایش pH چرم می‌شود. ارزیابی فیزیکی و شیمیایی نشان داد که پس از پیرسازی، میزان تخریب نمونه‌های چرم حاوی سولفات منیزیم، نسبت به نمونه‌های فاقد آن با درصد یکسان اسید، کمتر است. همچنین ارزیابی آنها نشان‌دهنده آن بود که میزان تخریب، بیش‌تر از آنکه تابعی از میزان اسید واقعی نمونه باشد، وابسته به pH است. ارزیابی آنها گویای تخریب شدید نمونه‌هایی با pH کمتر از ۲/۸ بود؛ در حالی که درصد مورد نیاز اسید برای ایجاد این شرایط متفاوت بود.

با این حال، به‌طور کلی در برخورد با آثار دارای تخریب اسیدی، ضروری‌ترین اقدام، خنثی‌سازی اسید موجود در چرم است که تا اواسط قرن بیستم نیز با استفاده از محلول‌های قلیایی صورت می‌گرفت [۶۱]. حدوداً از اواسط قرن بیست میلادی، پتاسیم لاکتات و سپس پتاسیم سیترات به‌طور گسترده برای مقابله با تخریب ناشی از اسید سولفوریک در چرم مورد استفاده قرار گرفتند [۶۲]. نتایج مطالعات نیمه اول قرن بیستم نشان داد که ضروریست جلد‌های چرمی در ابتدا pH بیش از ۳/۵ داشته باشند، که نمک‌های بافر جهت حفظ این سطح pH استفاده شدند. بررسی‌های آغازین به‌روشنی نقش نگهدارنده افزودن نمک‌های بافر همچون پتاسیم سیترات یا لاکتات به چرم‌های دباغی گیاهی را اثبات کرد [۲۷]. نتایج این بررسی‌ها منجر به ایجاد تغییراتی در فرآیند تولید چرم برای جلد، مبلمان و سایر اشیائی که مستلزم طول عمر بالا بودند، شد. از این رو خنثی‌سازی هر اسید موجود و یا ساخت چرم‌های مقاوم به آلاینده‌های جوی مورد هدف قرار گرفت. استفاده از مواد قلیایی قوی برای جلوگیری از تخریب، به‌عنوان افزایش دهنده pH چرم‌های دباغی گیاهی به بیش از ۵/۵، می‌تواند موجب تیرگی، تردی و خروج ماده دباغی^۲ شود. در نتیجه نمک‌هایی همچون لاکتات‌ها، سیترات‌ها، فتالات‌ها^۴ و تارتارات‌ها^۵ که بافر چرم با pH بین ۴ تا ۵ هستند، مورد توجه و استفاده قرار گرفتند [۱۴]. در چرم، اضافه کردن میزان کمی پتاسیم لاکتات، پتاسیم سیترات و یا اسید سدیم پیروفسفات^۶ منجر به افزایش ایمنی چرم به آلاینده دی اکسید گوگرد می‌شود و در برخی موارد از یک یا چند مورد از این مواد در تولید چرم‌های جلد و برخی اثاثیه چرمی استفاده شده است [۶۱].

با این وجود، هر چند پتاسیم لاکتات به‌عنوان یک راه حل مقابله با این تخریب استفاده شده است، اما در حال حاضر به‌عنوان راه حلی منسوخ شده شناخته می‌شود؛ هر چند اوورل^۷ [۷] معتقد است که این روش می‌تواند به‌عنوان عامل پیشگیری در چرم‌های جدید استفاده شود. نمک‌های بافر همچون سیترات یا لاکتات پتاسیم نباید بدون شناخت ماهیت دباغی چرم به آن اضافه شوند. به‌عنوان نمونه نمک‌های بافر با

¹ Magnesium sulfate

² Quebracho

³ Detannage

⁴ Phthalates

⁵ Tartrates

⁶ Acid sodium pyrophosphate

⁷ Overell

⁸ Gottlieb

⁹ Lactic acid

¹⁰ Cyclohexylamine carbonate

¹¹ Strzelczyk

نمونه‌های دارای دباغی مجدد با آلومینیم در همین شرایط، تنها کاهش ۰/۲ واحدی pH را نشان دادند. به‌منظور مقابله با تخریب، هاینس میزان ۲ درصد آلومینیم نسبت به وزن چرم را برای دباغی مجدد با خصوصیات مناسب، معرفی کرد. این مطالعات زمینه‌ساز بررسی سایر ترکیبات آلومینیم و ارائه روش‌های درمانی چون استفاده از آلومینیم آلکوکساید نیز شد.

بر اساس مطالعات ذکر شده، مشخص شد که دباغی مجدد با نمک‌های آلومینیم در پوست‌های دباغی‌شده گیاهی، می‌تواند چرم‌هایی که در برابر تأثیر آلاینده‌های جوی اسیدی مقاوم باشند تولید کند. از این رو در میان حفاظت‌گران این تصور ایجاد شد که محلول‌هایی از ترکیبات آلومینیم، همچون سولفات، کلرید یا فرمات، در درمان چرم‌های تخریب‌شده اسیدی، می‌توانند مفید باشند. بر همین اساس، ارزیابی این عمل در چرم‌های پیرسازی‌شده، نشان‌دهنده خنثی شدن اسید و افزایش pH در آنها بود. علاوه بر این، دمای چروکیدگی چرم تخریب‌شده افزایش یافت و نشان داد که نمک‌های آلومینیم با کلاژن نیمه‌تخریب‌شده واکنش می‌دهند و پیوندهای تثبیت شیمیایی جدیدی ایجاد می‌کنند. با این حال زمانی که این فرآیند برای چرم‌های تخریب‌شده طبیعی به کار رفت، این موضوع مشخص شد که در بخش قابل‌توجهی از نمونه‌ها مشابه با محلول‌های بافر آبی، قبل از ایجاد واکنش‌های حفاظتی مفید ترکیبات آلومینیم، تأثیرات مخرب آب رخ می‌دهد [۱۴]. به‌منظور جلوگیری از آسیب محلول‌های آبی، تلاش‌هایی برای یافتن یک ترکیب آلومینیم که هم در حلال‌های غیر قطبی محلول باشد و هم قدرت دباغی قابل‌توجهی داشته باشد، صورت گرفت. بر همین اساس بود که کالنان^۶ [۶۷]، استفاده از آلومینیم آلکوکساید را که روشی بر پایه دباغی مجدد چرم بود، جهت درمان تخریب اسیدی معرفی کرد. ارزیابی‌های وی نشان از افزایش قابل توجه دمای چروکیدگی چرم پس از درمان داشت. به‌علاوه، میزان pH نیز به بیش از ۳ افزایش یافته بود. آلومینیم آلکوکساید که کالنان پیشنهاد نمود، در واقع کی‌لیت آلومینیم دی‌ایزوپروکساید استو استات استر^۷ است که پس از معرفی وی، جهت درمان پوسیدگی قرمز و تخریب اسیدی در چرم‌های دباغی گیاهی توصیه شد [۳۰]. به‌طور کلی، در صورتی که کمپلکس‌های آلومینیم با افزودن لیگاندهایی^۸ همچون سیترات یا فرمات و افزایش pH اصلاح شوند، می‌توانند محصولات با پایداری بیشتر و همراه با قدرت دباغی حقیقی تولید کنند [۱۴]. از سوی دیگر، یون‌های آلومینیم علاوه بر پیوند عرضی با کلاژن، نقش بافر قلیایی را نیز ایفا می‌کنند [۵۰].

معمولاً برای درمان تخریب اسیدی چرم به این شیوه، محلولی از آلومینیم آلکوکساید در الکل سفید^۹ به کار می‌رود و به حلال اجازه تبخیر داده می‌شود. بسته به دما و رطوبت، واکنش طی یک دوره زمانی طولانی صورت می‌گیرد و تصور بر این است که کمپلکس آلی با چرم وارد واکنش

و همکارانش [۶۴]، هنگامی که چرم‌های باستانی را در مجاورت فلز قرار دارند، نفوذ محصولات خوردگی فلز به چرم موجب تقویت آن شده و بقای چرم را در پی دارد که این موضوع به‌سبب نقش عامل دباغی مجدد این نمک‌ها می‌باشد. از همین‌رو، به‌طور کلی یکی از روش‌های تثبیت چرم‌های دارای تخریب اسیدی، دباغی مجدد است که بر اساس مطالعات فری و بیب^۱، مؤثرترین روش دباغی مجدد چرم‌های با دباغی گیاهی، استفاده از نمک‌های معدنی خصوصاً آلومینیم است [۵۰]. فری و بیب [۶۵]، به ارزیابی پایداری چرم‌های گیاهی با دباغی مجدد زاج در برابر تخریب اسیدی پرداختند که نتایج گویای مقاومت بیشتر نمونه‌های دباغی مجدد شده با زاج در برابر پیرسازی، نسبت به نمونه‌هایی بود که صرفاً دارای دباغی گیاهی بودند. در دهه‌های گذشته امکان دباغی جلد‌های چرمی، ابتدا با مواد دباغی گیاهی و سپس دباغی مجدد با نمک‌های معدنی وجود داشته است. نتایج مطالعات نشان داده است که دباغی مجدد با سولفات یا کلرید آلومینیم، چرم‌هایی با طول عمر بیشتر نسبت به دباغی مجدد با کرم فراهم می‌آورد [۲۷]. مطالعات صورت‌گرفته در آمریکا توسط فری و بیب [۶۵] و همچنین بر اساس گزارش هالینگورث^۲ [۶۶] در BLMRA^۳، نشان داد که چرم‌های با دباغی گیاهی همراه با دباغی مجدد نمک‌های آلومینیم، به‌طور قابل توجهی مقاوم‌تر نسبت به شرایط اسیدی افزایش می‌یابد و از این رو دباغی مجدد با آلومینیم به‌عنوان مناسب‌ترین روش درمانی جهت ارزیابی، مورد توجه هاینس [۵۶] قرار گرفت. بر اساس گزارش هاینس [۵۶]، نمک‌های مختلف آلومینیم مورد آزمون قرار گرفتند که بر اساس یافته‌ها، آلومینیم تری فرمات^۴ مناسب‌ترین تأثیر دباغی مجدد را ارائه داد. چرم‌های دباغی‌شده با تانن‌های متراکم، زمانی که در معرض نور خورشید یا شرایط اسیدی قرار می‌گیرند، قرمز رنگ شده که در این بررسی، دباغی مجدد آلومینیم مانع از این تغییر رنگ شد. همچنین دباغی مجدد به‌طور موثری سرعت تخریب را نیز کاهش داد. آلومینیم حتی زمانی که چرم دچار تخریب پیشرفته نیز شده است با آن وارد واکنش شده و به‌میزان قابل توجهی دمای چروکیدگی را حتی در این گونه چرم‌های به‌شدت تخریب شده نیز افزایش می‌دهد. پیوندهای عرضی تشکیل‌شده بین کلاژن و آلومینیم تا حد قابل توجهی کنترل‌کننده تخریب در شرایط آلوده است. علاوه بر این، هر چند به نظر می‌رسد آلومینیم به‌عنوان عامل بافر عمل می‌کند، اما با این حال به‌سبب تشکیل این پیوندهای عرضی با کلاژن، ثبات چرم را نیز افزایش می‌دهد؛ در حالی که نمک‌های بافری همچون پتاسیم سیترات^۵ توان انجام این کار را نداشتند [۵۶]. نمک‌های آلومینیم موجب بافر شدن چرم می‌شوند؛ به‌گونه‌ای که ارزیابی هاینس [۵۶] نشان داد که قرار دادن چرم‌های دباغی‌شده گیاهی در شرایط پیرسازی تسریعی با آلاینده، موجب کاهش ۲ واحدی pH شده است، اما

¹ Frey and Beebe

² Hollingsworth

³ British Leather Manufacturers' Research Association

⁴ Aluminum trifromate

⁵ Potassium citrate

⁶ Calnan

⁷ Aluminium diisopropoxide acetoacetate ester chelate

⁸ Ligand

⁹ White spirits

این نکته نیز حائز اهمیت است که در حالت ایده‌آل، تمام درمان‌های حفاظتی باید برگشت‌پذیر باشند که مسلماً استفاده از آلومینیم آلکوکساید این ویژگی را ندارد. همچنین این نکته نیز باید مورد توجه قرار گیرد که هر چند درمان با آلومینیم آلکوکساید، پایداری شیمیایی را بهبود می‌بخشد، اما در بهبود خصوصیات فیزیکی تأثیری ندارد و از این رو باید استفاده از درمان‌های استحکام‌بخشی مناسب، در نظر گرفته شود [۱۴]. علاوه بر این، برخی از محدودیت‌های سایر روش‌های معمول درمانی نیز در گزارش لاما و همکارانش [۳۰]، مطابق جدول ۴، لیست شده است که گویای ضرورت مطالعه در راستای ارائه درمانی مطلوب برای این نوع از تخریب است.

البته مطالعات صورت گرفته جهت درمان این تخریب محدود به این موارد نیست و مواد دیگری چون رزین بنزن سولفونات ملامین فرمالدهید^۵ توسط پرونینو و همکارانش^۶ [۷۱]، جهت مقاوم‌سازی جلد‌های چرمی در برابر آلاینده‌های محیطی، پیشنهاد و بررسی شد که با در نظر گرفتن نتایج حاصل از این گزارش، نمی‌توان آن را به‌عنوان یک درمان مناسب در نظر گرفت. همچنین، تأثیر اسیدزدایی کاغذ، بر جلد چرمی کتاب نیز مورد ارزیابی قرار گرفته است.

در همین راستا، در مطالعه لارسن و همکارانش [۲۹]، اسیدزدایی به‌روش فرآیند پیپر سیو سویسی^۷ موجب افزایش دمای چروکیدگی نمونه‌های چرم جدید و پایداری بیشتر آنها در طول پیرسازی، نسبت به نمونه‌های تیمار نشده، گردید.

جدول ۴- برخی از محدودیت‌های روش‌های پیشین درمان تخریب اسیدی؛ بر اساس لاما و همکاران [۳۰].

مشکل	عامل
تأثیر کوتاه مدت تیره و سخت شدن چرم‌های دارای تخریب اسیدی در اثر تماس با آب و در نتیجه، عدم کارایی مناسب	نمک‌های بافر محلول آبی
تأثیر کوتاه مدت	نمک‌های بافر بر پایه حلال
تأثیر کوتاه مدت در برابر تخریب اسیدی ایجاد نمک‌های آمونیم در اثر واکنش با اسید در چرم که امکان تولید اسید و آمونیاک را دارد	بخار آمونیاک
استفاده از حلال‌هایی با سطح سمیت بالا همچون تری کلرو اتان ^۸ و تولوئن به‌عنوان رقیق‌کننده	پلیانتکس یا پلکسیسول ^۸

نمی‌شود و از این رو می‌تواند به‌طور کامل در ساختار الیاف نفوذ کند، سپس حلال تبخیر شده و آب در قالب رطوبت موجود در چرم، با ترکیب وارد واکنش شده و از حالت آلی به کمپلکس کوئوردیناسیون غیر آلی^۱ تغییر می‌کند. در اثر دباغی مجدد چرم، این کمپلکس با تانن‌های گیاهی تخریب شده و پروتئین‌های نسبتاً دنا‌توره شده وارد واکنش شده و پیوندهای شیمیایی جدیدی بین تانن‌ها و کلاژن تشکیل می‌شود. این موضوع از طریق افزایش دمای چروکیدگی چرم مشخص شده است. همچنین ترکیب آلومینیم معدنی با اسیدهای آزاد واکنش می‌دهد و چرم را در pH حدود ۴/۵، بافر می‌کند [۱۴]. با وجود عملکرد نسبتاً مناسب این روش، آلومینیم آلکوکساید درمانی کوتاه مدت در چرم ایجاد می‌کند [۳۰] و پس از مدتی، مجدد تخریب اثر مشاهده می‌شود که همراه با تغییر در ویژگی‌های ظاهری، کاهش pH و دمای چروکیدگی چرم است. این مورد در بررسی‌های لارسن^۲ و همکارانش [۶۸]، مشهود بود؛ به‌گونه‌ای که برخی نتایج گویای بازگشت شی درمان شده پس از گذشت یک دوره زمانی، به سطح تخریبی مشابه با پیش از درمان بود. نمونه شاخص این عدم پایداری، حفاظت یک اثر چرمی در موزه بریتانیا با آلومینیم آلکوکساید است که بررسی اثر در دوره‌های مختلف نشان‌دهنده بازگشت وضعیت آن به‌حالت پیش از درمان بود [۵۰، ۶۹]. ویلز و همکاران [۵۰]، اقدام به بررسی و حفاظت از یک زین چرمی مکزیکی در موزه بریتانیا کردند که به سبب حمله اسیدی دچار تخریب شدید شده بود. در این گزارش از متیل کرینات‌منیزیم^۳ در متانول به‌عنوان اسیدزدا و همچنین آلومینیم آلکوکساید به‌عنوان عامل بافر و دباغی مجدد استفاده شد. همچنین بر اساس ارزیابی استحکام‌بخش‌های مختلف، ترکیب پارالوئید B-72 و F-10 جهت استحکام‌بخشی این زین استفاده شد. اما مطالعات بعدی روی این شی، بازگشت شرایط آن به پیش از درمان را طی دوره زمانی کوتاه مدت نشان داد. از این رو لاما^۴ و همکارانش [۳۱]، اقدام به اصلاح روش پیشنهادی کالنان، با استفاده از تثبیت‌کننده‌های آلی و در راستای بهبود پایداری روش درمانی کردند. آنها اقدام به بررسی و شناسایی روشی جدید برای درمان تخریب اسیدی کردند که فرمولی شامل آلومینیم آلکوکساید و یک تثبیت‌کننده آلی (با توجه به اهداف تجاری، مشخصات شیمیایی آن در گزارش ۲۰۱۰، منتشر نشده بود. بررسی آنها نشان از عملکرد مثبت آلومینیم آلکوکساید در جلوگیری از رشد قارچ نیز داشت. البته در این گزارش نیز با وجود آنکه بهبود دمای چروکیدگی و pH پس از درمان مشاهده شد، اما همچنان روند تخریب هر چند با سرعت کم‌تر نسبت به روش قبلی، وجود داشت. از طرفی، تغییر ویژگی‌های ظاهری چرم و سختی آن را نیز موجب شد. لاما و همکارانش [۷۰]، در گزارش دیگری بر پایه همین مطالعه، عامل تثبیت آلی را اگزازولیدین معرفی کردند. اما با این حال بنا بر اولویت‌های تجاری پژوهش، از ارائه فرمولاسیون روش درمانی خودداری کردند. البته

⁵ Benzenesulfonate melamine-formaldehyde

⁶ Pruneanu

⁷ Papersave swiss

⁸ Plexisol

⁹ Trichloroethane

¹ Inorganic coordination complex

² Larsen et al.

³ Magnesium methyl carbonate

⁴ Lama

این روش اسیدزدایی، در واقع ترکیبی از منیزیم اتوکسید^۱ و تیتانیوم اتوکسید^۲ در حلال هگزامتیل دیسیلوکسان^۳ است. بر اساس دیدگاه آنها، آنها، احتمالاً این پدیدهٔ درمانی به سبب ایجاد پیوند بین یون‌های تیتانیوم و کلاژن است که اساس روش درمانی آلومینیم آلکوکساید نیز می‌باشد. البته این مورد در نمونه‌های تاریخی، عملکردی معکوس داشت.

۴-۳- چرب‌کننده‌ها

چرب‌کننده‌های چرم هر چند هر دو دستهٔ پوشش‌دهنده و استحکام‌بخش را شامل می‌شوند، اما خارج از سه دستهٔ کلی قرار می‌گیرند [۹]. روش‌های چرب‌کردن سنتی معمولاً به‌منظور کاهش سرعت تخریب، بهبود ویژگی‌های ظاهری و بازگرداندن بخشی از استحکام و انعطاف چرم مورد استفاده قرار می‌گرفتند [۳۳]. در گذشته، اغلب چرب‌کننده‌ها همراه با موم به‌صورت آزادانه بر سطح چرم استفاده می‌شد که هدف نه تنها بهبود ویژگی‌های بصری، انعطاف‌پذیری و استحکام چرم بود، بلکه ایجاد شرایطی برای جلوگیری از تماس سطح چرم با آلاینده‌ها را نیز شامل می‌شد [۱۰]. ترکیبات اصلی چرب‌کننده‌های چرم شامل روغن‌ها، چربی‌ها و واکس‌ها است که می‌توان به مواردی همچون روغن سم^۴، لانولین و موم زنبور عسل اشاره کرد. برخی از این ترکیبات به میزان مختلف شامل اسیده‌های چرب غیراشباع همچون اسید اولئیک^۵ و لینولیک^۶ هستند. از این‌رو، بسیار محتمل است که ترکیبات غیراشباع، به‌واسطهٔ پیری طبیعی، دچار اکسایش و اتصالات عرضی گردند که این موضوع می‌تواند موجب افزایش سختی و کاهش انعطاف چرم شود [۷۲]. تأثیرات بلند مدت روغن‌دهی بیش از حد چرم و استفاده نامناسب چرب‌کننده‌های چرم، می‌تواند موجب بروز تخریب زیستی و افزایش آسیب‌پذیری نسبت به آن، شوره‌های سطحی، اکسایش و سخت‌شدن چرم، خشکی و تردی آن، تغییر رنگ و لکه‌دار شدن آن، فروزش روغن‌ها، ایجاد سطحی چسبناک و تأثیر بر مواد مجاور، نرم‌شدن لایه پرداخت و تزیینات چرم، پوسته‌شدن و از دست‌رفتن گرین، جذب گرد و غبار و همچنین ممانعت از فرآیندهای حفاظتی آتی شود [۹، ۱۰، ۳۳، ۷۲]. حلال‌های موجود در بسیاری از چرب‌کننده‌ها می‌توانند بر پرداخت‌های سطح چرم تأثیرگذار باشند و مرطوب‌شدن، تورم و تغییر شکل چرم و انحلال و جابجایی مواد اصلی را در پی داشته باشند [۳۳].

اینس [۵۸] در مطالعهٔ خود به ارزیابی تخریب چند جلد چرمی با قدمت میانگین ۴۰ سال پرداخت که به صورت پوسیده و پودری شده دیده می‌شدند. وی در این بررسی به روش BML، که شامل هگزان، موم زنبور عسل، روغن چوب سرو^۷ و لانولین بدون آب^۸ است، به‌عنوان روشی

مناسب اشاره کرد. اما مطالعات بعدی نشان‌دهندهٔ عدم کارایی مناسب روش پیشنهادی وی بود به‌گونه‌ای که چند دهه بعد، واتر [۸]، به عدم پاسخ‌گویی مناسب روش موزهٔ بریتانیا (پلیانتین G)^۹ در درمان چرم‌های ترد و شکننده از جمله چرم‌های دارای پوسیدگی قرمز اشاره کرد که این موضوع به‌سبب عدم پایداری طولانی مدت لانولین بود. هر چند در ابتدا تصور بر این بود که شکلی اصلاح شده از BML توانایی فراهم‌آوری طول عمر بالا را برای اشیاء تخریب‌شده دارد، اما لانولین قابلیت ایجاد این تأثیر مثبت در افزایش طول عمر چرم را نداشت [۸].

همچنین در گزارشی دیگر، چاهین^{۱۰} و همکارانش [۷۳]، بهبود خصوصیات فیزیکی چرم‌های تضعیف‌شده را با استفاده از چرب‌کننده، مورد تأیید قرار داده بودند. چاهین [۷۴]، گزارشی در راستای سنجش کارایی برخی از چرب‌کننده‌های چرم جهت حفاظت در مقابل آلاینده‌های اسیدی منتشر کرد که از امیدازول نیز در یکی از ترکیب‌های مورد بررسی، استفاده کرده بود. در این بررسی، نمونه‌ها پس از پیرسازی در محفظهٔ آلاینده، بر اساس دمای دنا‌توره‌شدن حاصل از آنالیز^{۱۱} DSC، سنجش pH، میزان نمک‌های آمونیم و سولفات‌های محلول و همچنین خصوصیات فیزیکی، مورد ارزیابی قرار گرفتند. بر اساس نتایج حاصل، وی استفادهٔ منظم از یک چرب‌کنندهٔ خوب را، روشی مناسب برای حفاظت از چرم معرفی کرد. هر چند همهٔ مشکلات آلاینده‌های اسیدی حل نشد و این روش صرفاً در مواردی همچون جلد کتاب که سطح گوشتی چرم پوشیده شده، مفید است.

طی سال‌های ۲۰۰۹ و ۲۰۱۲، بلاشکه^{۱۲} [۷۵، ۷۶]، چند روش روغن‌دهی چرم‌های دباغی گیاهی شامل روش پیشنهادی لارسن (۲۰۰۷)، امولسیون هلندی^{۱۳} پیشنهاد شده توسط کتابخانه ملی هلند^{۱۴}، روش پیشنهادی فوکس^{۱۵} [۲۰۰۵] و CIRE 213 را که کتابخانهٔ ملی فرانسه پیشنهاد کرده بود و همچنین تغییرات شیمیایی آنها را مورد بررسی قرار داد. نتایج نشان‌دهندهٔ تغییرات در همهٔ مواد و عملکرد نامناسب درمانی آنها بود و از این رو بلاشکه [۷۲] هیچ یک از این مواد را به‌منظور استفاده در حفاظت چرم‌های دباغی گیاهی قابل توصیه ندانست. علاوه بر این، لازم به ذکر است که تخریب اسیدی و پوسیدگی قرمز، تخریبی غیر قابل برگشت است و امکان بهبود آن از طریق چرب‌کننده‌های معمول چرم وجود ندارد [۷].

۴- نتیجه‌گیری

در طول دهه‌های گذشته تلاش‌های متعددی در راستای درمان تخریب اسیدی صورت گرفته که در بررسی‌های بعدی عدم کارایی برخی از این

⁹ Pliantine G

¹⁰ Chahine

¹¹ Differential scanning calorimetry

¹² Blaschke

¹³ Dutch emulsion

¹⁴ The national LIBRARY of the Netherlands (Koninklijke Bibliotheek)

¹⁵ Fuchs

¹ Magnesium ethoxide

² Titanium ethoxide

³ Hexamethyl disiloxane

⁴ Neatsfoot oil

⁵ Oleic acid

⁶ Linoleic acid

⁷ Cedar Oil

⁸ Anhydrous lanolin

برای این آسیب، جهت نگهداری این نوع چرم‌ها به پوشش‌دهی سطحی برای استحکام‌بخشی اشاره می‌کند و برای کاهش ریزش لیاف چرم، صرفاً به پیشنهاد بسته‌بندی اکتفا می‌کند. با اینحال با توجه به فرآیند تخریب اسیدی و گزارش‌های منتشر شده، عوامل مختلف تثبیت کلاژن را می‌توان گزینه مناسب‌تری در درمان این آسیب و مطالعات آتی در نظر گرفت. البته از آنجا که اکسایش بخشی از فرآیند این تخریب است و تا به امروز کمتر به بررسی عوامل ضدا در درمان تخریب اسیدی پرداخته شده است، می‌توان توانایی کنترل فرآیندهای اکسایش را نیز به عنوان یکی از خصوصیات روش‌های درمانی، در مطالعات آتی مد نظر قرار داد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان بر خود لازم می‌دانند، از حمایت‌های مادی و معنوی دانشگاه هنر اصفهان برای انجام این مطالعه، تشکر و قدردانی نمایند.

درمان‌ها مشخص شده است. بر این اساس به‌طور کلی روش‌های مورد استفاده در درمان این آسیب را می‌توان در دو دسته درمان‌های منسوخ شده و درمان‌های رایج طبقه‌بندی کرد که شامل هر دو نوع اقدامات مداخلانه و پیشگیرانه می‌شوند. با این وجود بر اساس عملکرد روش‌های درمانی، می‌توان سه دسته کلی جهت طبقه‌بندی آنها شامل درمان‌های استحکام‌بخشی، پوشش‌های سطحی و روش‌های تثبیت کلاژن را ذکر کرد که البته در مواردی استفاده از چرب‌کننده‌ها نیز ذکر شده است. هر چند تلاش‌های فعلی در راستای حفظ آثار تاریخی به سمت اقدامات پیشگیرانه و حفظ شرایط محیطی در حرکت است، اما در میان روش‌های ذکر شده، مطالعات اخیر بیشتر متمرکز بر استفاده از تثبیت‌کننده‌ها بوده است. با این حال به‌نظر می‌رسد همچنان درمان قطعی و مناسبی برای تخریب اسیدی در چرم‌های تاریخی وجود ندارد و تلاش‌هایی که در حدود یک قرن گذشته برای درمان این تخریب صورت گرفته، نتوانسته ارائه‌کننده روشی کاملاً کارآمد و مناسب باشد. به‌گونه‌ای که مرکز کتابخانه و آرشیوهای کانادا [۷۶]، با بیان عدم شناسایی روش مناسب

۵- مراجع

- H. G. Bennett, "The manufacture of leather", London, Constable, 1909.
- R. Thomson, "The manufacture of leather", Conservation of leather and related materials, London, Butterworth-Heinemann, 66-81, 2006.
- N. M. Puica, E. Ardelean, "The industrial pollution impact on religious heritage in Romania", Eur. J. Sci. Theol. 4, 51-59, 2008.
- M. L. E. Florian, "Protein facts: fibrous proteins in cultural and natural history artifacts", London, Archetype 2007.
- C. C. Mahony and E. Pearlstein, "evaluation of consolidants for the treatment of red rot on vegetable tanned leather", AIC 42nd Annual Meeting, San Francisco, 2014.
- I. Kozjak, I. Igrec, "Environmental influence on the leather used for book restoration, practical aspects of UV and hydrothermal degradation", International Scientific Conference: Protection of Cultural Heritage from Natural and Man-made Disasters, Zagreb and Šibenik: National and university library in Zagreb, 2014.
- R. Overell, "The 'red-rot' problem", La Trobe. J. 73, 101-107, 2004.
- J. W. Waterer, "A novel method for the conservation of fragile leather", Stud. Conserv. 17, 126-130, 1972.
- A. Johnson, "Evaluation of the use of SC6000 in conjunction with Klucel G as a conservation treatment for bookbinding leather: notes on a preliminary study", J. Inst. Conserv. 36, 125-144, 2013.
- C. C. Mahony, "Evaluation of consolidants for the treatment of red rot on vegetable tanned leather: the search for a natural material Alternative", master of Arts, University of California, Los Angeles, 2014.
- International Organization for Standardization, "ISO 11799: 2015", Information and documentation -- document storage requirements for archive and library materials, 2015.
- V. Cobham, H. T. Wood, "Report of The committee on leather for bookbinding", London, Published for the Society of Arts by George Bell & Sons, 1905.
- M. C. Lamb, "The deterioration of leather under the influence of gas fumes", j. Soc. Dyers Colourists, 24, 160-166, 1908.
- R. Thomson, "Leather", Conservation science: heritage materials, E. May and M. Jones, Eds, Cambridge: The royal society of chemistry, 92-120, 2006.
- G. Abdel-Maksoud, "Analytical techniques used For the evaluation of a 19th century quranic manuscript conditions", Measurement. 44, 1606-1617, 2011.
- M. L. Florian, "The mechanisms of deterioration in leather", Conservation of leather and related materials, M. Kite, R. Thomson, Eds, London, Butterworth-Heinemann, 36-57, 2006.
- L. G. White, "Passivation polymer bulking versus sucrose impregnation: a cross-methodological approach to the conservation of leather", A senior scholars thesis, texas a&m university. 2008.
- K. Morris, B. Seifert, "conservation of leather and textiles from the defence", J. Am. Inst. Conserv. 18, 33-43, 1978.
- J. Wouters, "Tannin and ion analysis of naturally and actinically aged leathers", STEP Leather Project, R. Larsen Ed, Copenhagen, Royal danish academy of fine arts, 91-106, 1994.
- R. Larsen, "The mechanisms of deterioration. In Fundamental aspects of the deterioration of vegetable tanned leathers", PhD thesis, School of Conservation, The royal danish academy of fine arts, denmark, 1995.
- R. Larsen, "Deterioration and conservation of vegetable tanned leather", STEP leather project, R. Larsen Ed, Copenhagen, Royal Danish Academy of Fine Arts, 165-179, 1994.
- E. Cameron, J. Spriggs, B. Wills, "The conservation of archaeological leather, conservation of leather and related

- materials", M. Kite and R. Thomson Eds, London: Butterworth-Heinemann, 244-263, **2006**.
23. A. Koochakzaei, M. M. Achachluei, "Red stains on archaeological leather: degradation characteristics of a shoe from the 11th-13th centuries (Seljuk period, Iran)", *J. Am. Inst. Conserv.* 54, 45-56, **2015**.
 24. D. M. Creangă, "Novel aspects in leather covers conservation manuscripts from putna monastery", *Eur. J. Sci. Theol.* 2, 91-97, **2006**.
 25. H. A. B. T. van Soest, B. Hallebeek, "Conservation of Leather", *Stud. Conserv.* 29, 21-31, **1984**.
 26. R. C. Bowker, E. L. Wallace, "The influence of pH on the deterioration of vegetable-tanned leather by sulphuric acid". *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 10, 559-565, **1933**.
 27. B. M. Haines, "Deterioration in leather bookbindings - our present state of knowledge", *The Electronic British Library Journal*, 3, 59-70, **1977**.
 28. B. Witchell, "Interaction of sulphur dioxide with polyphenols, iron and copper and the effect on oxidation", BSc thesis, University of Brighton, Brighton, United Kingdom, **2013**.
 29. R. Larsen, J. Wouters, F. Juchauld, A. Blüher, "Bookbinding Leather in the Paper Deacidification Process. Part 1: Analytical Investigation of the Leather", *ICOM Committee for Conservation 14th Triennial Meeting*, The Hague, London, 255-262, **2005**.
 30. A. Lama, A. P. M. Antunes, Y. Fletcher, J. Guthrie-Strachan, K. Vidler, "Investigation of acid deterioration of leather", *Proceedings of the Joint Interim Conference, Multidisciplinary conservation: a holistic view for historic interiors*, Rome, **2010**.
 31. A. Lama, A. P. M. Antunes, Y. Fletcher, J. Guthrie-Strachan, K. Vidler, "Investigation of acid-deterioration in leather leading towards finding a suitable product for treatment", *114th Society of leather technologists and chemists (SLTC) conference*, Northampton (UK), University of Northampton, **2011**.
 32. C. M. Grzywacz, "*Monitoring for gaseous pollutants in museum environments*", Los Angeles, The Getty Conservation Institute, **2006**.
 33. M. Kite, R. Thomson, A. Angus, "**Materials and techniques: past and present**", *conservation of leather and related materials*, M. Kite, R. Thomson Eds, London, Butterworth-Heinemann, 121-129, **2006**.
 34. C. Sease, "The case against using soluble nylon in conservation work", *Stud. Conserv.* 26, 102-110, **1981**.
 35. L. Ludwick, "*A comparative study on surface treatments in conservation of dry leather, with focus on silicone oil*", BA/Sc thesis, University of Gothenburg, Goteborg, Sweden, **2012**.
 36. B. Wills, "*Excavating desiccated leather: conservation problems on site and after*", *wet and dry leather: current treatment in the conservation of waterlogged and desiccated archaeological leather*, B. Wills Ed, London, Archetype, 61-63, **2001**.
 37. K. F. Nikitina, "Conservation and restoration of fur clothes from the burial place of oglakhty", *ICOM Committee for Conservation, 5th Triennial Meeting*, Zagreb, **1978**.
 38. J. C. Thompson, "An application of bEVA371 to book restoration", *the 3rd Pacific Region Conservator's Meeting*, **1978**.
 39. L. Kronthal, J. Levinson, C. Dignard, E. Chao, and J. Down, "Beva 371 and its use as an adhesive for skin and leather Repairs: Background and a Review of Treatments", *J. Am. Inst. Conserv.* 42, 341-362, **2003**.
 40. P. Hallebeek, H. A. B. van Soest, "Gilded leather", *ICOM Committee for Conservation, 5th Meeting*, Zagreb, **1978**.
 41. P. B. Hallebeek, "The restoration and conservation of gilt leather: part II", *conservation within historic buildings. preprints of the contributions to the vienna congress*, London, 164-165, **1980**.
 42. R. A. Munnikendam, "Low molecular weight epoxy resins for the consolidation of decayed wooden objects", *Stud. Conserv.* 17, 202-204, **1972**.
 43. K. Gill, F. Boersma, "solvent reactivation of hydroxypropyl cellulose (Klucel G) in textile conservation: Recent developments", *Conservator.* 21, 12-19, **1997**.
 44. A. Cains, "Preparation of the book for conservation and repair", *New Bookbinder* 1, 11-25, **1981**.
 45. M. W. Phillips, "Notes on a method for consolidating leather", *J. Am. Inst. Conserv.* 24, 53-56, **1984**.
 46. M. Y. K. Lawson, "Examination and conservation of the fifteenth-century parchment manuscript, the belles heures of Jean, Duke of Berry", *Works of art on paper: books, documents and photographs: techniques and conservation: contributions to the Baltimore Congress*, 129-134, **2002**.
 47. J. Lafrance, "Efficiency and quality in a batch treatment: the Conservation of over a hundred leather shoes and fragments", *Proceedings of the 11th ICOM-CC group on wet organic archaeological materials conference*, Greenville, North Carolina, 611-621, **2010**.
 48. H. Ahmadi, S. Mallakpour, and A. Koochakzaei, "Evaluating the role of antioxidants in the stabilization of hydroxypropyl cellulose by ATR-FTIR Spectroscopy", *Prog. Color Colorants Coat.* 11, 93-101, **2018**.
 49. G. Ruzicka, P. Zyats, S. Reidell, and O. Primanis, "*Leather conservation-bookbinding leather consolidants*", in *conservation of leather and related materials*, M. Kite, R. Thomson Eds, London, Butterworth-Heinemann, 230-232, **2006**.
 50. B. Wills, Y. Shashoua, and D. Sully, "Approach to the conservation of a Mexican saddle andanquera", *Stud. Conserv.* 37, 179-183, **1992**.
 51. G. Abdel-Maksoud, "An evaluation of selected applied polymers for the treatment of parchment", *15th World Conference on Nondestructive Testing*, Roma (Italy), **2000**.
 52. L. G. Gonzalez, J. T. Hiller, N. J. J. Parkinson, K. Thomas, T. J. Wess, "Effects of isopropanol on collagen fibrils in new parchment", *Chem. Cent. J.* 6, **2012**.
 53. R. Larsen, D. V. P. Somrner, K. M. Axelsson, "Transformation of collagen into gelatine in historical leather and parchment caused by natural deterioration and moist treatment", *Proceedings, 5th Freiberg Collagen Symposium*, Alte Mensa, Freiberg, Germany, 121-128, **2012**.
 54. F. P. Veitch, R. W. Frey, L. R. Leinbach, "Polluted atmosphere a factor in the deterioration of bookbinding leather", *J. Am. Leather. Chem. As.* 21, 156-176, **1926**.
 55. R. W. Frey, F. P. Veitch, "*Preservation of leather bookbindings*", Leaflet (United States. Department of Agriculture) 69, 2-8, **1930**.
 56. B. M. Haines, "The conservation of leather bookbindings. adhesives and consolidants", *IIC preprints of the contributions to the paris congress*, London, 50-54, **1984**.
 57. The National bureau of standards, "Influence of natural non-tannins on deterioration of leather", *J. Franklin Inst.* 228, 382-383, **1939**.
 58. F. R. Innes, "The deterioration of vegetable tanned leather on storage", *J. Soc. Leather Trades' Chem.* 14, 624-640, **1930**.

59. P. Hallebeek, "Leather lubricants and buffers. recent advances in leather conservation", Proceedings of a refresher course, Washington DC, 42-46, **1985**.
60. R. C. Bowker, E. L. Wallace, J. R. Kanagy, "Influence of magnesium sulphate on the deterioration of vegetable-tanned leather by sulphuric acid", J. Res. Natl. Bur. Stand. 14, 121-131, **1935**.
61. J. R. Ede, L. W.H., "Sulphur dioxide and vapour phase deacidification", Stud. Conserv. 12, 37-40, **1967**.
62. E. McCrady, "Experts agree potassium lactate ineffective", Abbey newsletter. 8, 70, **1984**.
63. J. S. Gottlieb, "A note on identifying bloom on leather bindings", J. Am. Inst. Conserv. 22, 37-40, **1982**.
64. A. B. Strzelczyk, L. Bannach, and A. Kurowska, "Biodeterioration of archeological leather", Int. Biodeterior. Biodegradation 39, 301-309, **1997**.
65. R. W. Frey, C. W. Beebe, "The permanence to acid deterioration of vegetable tanned leather retanned with alum", J. Am. Leather. Chem. Assoc. 35, 440-443, **1940**.
66. B. S. Hollingsworth, "The use of mineral retannage to improve the durability of bookbinding leathers", B.L.M.R.A. Information Document No. 51, **1976**.
67. C. N. Calnan, "Retannage with aluminium alkoxides-a stabilising treatment for acid deteriorated leather", in The leather conservation centre, conference proceeding, international leather and parchment symposium international Committee of museum (ICOM) arbeitsgruppe, Leathercraft and related objects, Deutsches ledermuseum, Frankfurt, **1989**.
68. R. Larsen, M. Vest, D. V. Poulsen, U. B. Kejser, "*Fibre assessment*", in *Environment leather project*, R. Larsen Ed, Copenhagen: Royal Danish Academy of Fine Arts, 113 -120, **1996**.
69. J. Parker, "Re-evaluation of the condition of a previously conserved mexican saddle and anquera (Am.913) FR2003/22", Department of conservation and scientific research, British Museum ,London, **2003**.
70. A. Lama, A. P. M. Antunes, A. D. Covington, J. Guthrie-Strachan, and Y. Fletcher, "Use of aluminium alkoxide and oxazolidine II to treat acid-deteriorated historic leather", J. Inst. Conserv. 38, 172-187, **2015**.
71. M. Pruneanu, I. Bucişcanu, E. Ardelean, and N. M. Puică, "The influence of oligomeric melamine resin on bookbinding resistance to environmental factors", Eur. J. Sci. Theol. 8, 225-232, **2012**.
72. V. K. Blaschke, "Lubricants on vegetable Tanned leather: effects and chemical changes", Restaurator. 33, 76-99, **2012**.
73. C. Chahine, L. B. Vilmont, and C. Rottier, " La lubrification: comportement physico-chimique du cuir", Actes du symposium international sur le cuir et le parchemin, Deutsches Ledermuseum, Offenbach-am-Main, 26-42, **1989**.
74. C. Chahine, "The protection of leather bookbindings against atmospheric pollution using dressings", Stud. Conserv. 39, 7-7, **1994**.
75. V. K. Blaschke, "Lederpfl egemittel auf vegetabil gegerbtem LEDEr, auswirkungen und chemische veränderungen", Fachgespräch der NRW-Papierrestauratoren, Altenberg / Odenthal, 9-15, **2009**.
76. Library and Archives Canada, "State of the holdings: The Condition of analogue holdings at library and archives canada", (8/7/2015) Available: https://www.bac-lac.gc.ca/eng/about-us/modernization/ Documents/ State%20of%20 the%20 Holdings-June%202012_e.pdf, **2012**.