

FIOR DI PELLE LAVORARE IL CUOIO IN ETÀ ALTOMEDIEVALE

**L'Alto Medioevo. Artigiani, tecniche
produttive e organizzazione manifatturiera, 3**

a cura di Michelle BEGHELLI
e P. Marina DE MARCHI

Atti del 3° Seminario
Arsago Seprio, Civico Museo Archeologico
26 novembre 2016



Roma 2018



COMUNE DI
ARSAGO SEPRIO
Assessorato alla Cultura



CIVICO MUSEO
ARCHEOLOGICO
Arsago Seprio



Soprintendenza Archeologia,
Belle Arti e Paesaggio
per le Province di Como,
Lecco, Monza e Brianza,
Pavia, Sondrio e Varese



Associació per la Recerca,
Estudi i Difusió en
Antiguitat Tardana

In copertina: la lavorazione del cuoio
nell'archeologia sperimentale. Foto di
Cristiano Brandolini.

Advisory board:

Isabella Baldini
Paolo De Vingo
Guido Faccani
Joan Pinar Gil
Elisa Possenti
Dieter Quast
Nikos Tsvikis

Progetto grafico e composizione:
BraDypUS

ISBN: 9788898392698



Quest'opera è stata rilasciata con licenza
Creative Commons Attribuzione - Non
commerciale - Non opere derivate 4.0
Internazionale. Per leggere una copia della
licenza visita il sito web <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0>.

2017 BraDypUS

via Oderisi da Gubbio, 254
00146 Roma
CF/P.IVA: 14142141002
<http://bradypus.net>
<http://books.bradypus.net>
info@bradypus.net

FIOR DI PELLE. LAVORARE IL CUIOIO IN ETÀ ALTOMEDIEVALE

L'Alto Medioevo. Artigiani, tecniche produttive e
organizzazione manifatturiera, 3

a cura di Michelle BEGHELLI e P. Marina DE MARCHI

- 5** Premessa
Martino Rosso
- 7** Introduzione
Michelle Beghelli, P. Marina De Marchi
- 9** I lavoratori della pelle nelle fonti latine altomedievali
Giovanni Assorati
- 19** Cuoio e metallo nella penisola iberica in epoca visigota
Appunti sull'organizzazione della produzione di borse e cinture
Joan Pinar Gil
- 31** La ricostruzione delle cinture reggiarmi di età longobarda:
il caso studio delle tombe di Monselice (prima metà del VII secolo)
Elisa Possenti
- 57** Archeologia del cuoio in età medievale: conservazione,
riconoscimento, lavorazioni
Mauro Rottoli
- 71** L'analisi chimica per lo studio dei cuoi archeologici
Silvia Bruni
- 83** Sperimentazione: la ricostruzione di un fodero di *scramasax*
secondo le tecniche degli artigiani altomedievali
Cristiano Brandolini

L'analisi chimica per lo studio dei cuoi archeologici

Silvia Bruni

Università degli Studi di Milano, Dipartimento di Chimica

Introduzione

L'analisi chimica applicata allo studio dei reperti archeologici beneficia oggi di un'ampia gamma di tecniche strumentali, che hanno in larga misura sostituito i metodi classici e si rivelano particolarmente utili nel caso in cui i materiali in esame siano di natura organica, come è appunto il caso degli oggetti in cuoio.

Per tali oggetti, le possibilità offerte da tali tecniche spaziano dall'identificazione dei materiali all'esame delle modalità di lavorazione e, infine, alla valutazione delle condizioni di conservazione.

Il riconoscimento di reperti in cuoio

Il cuoio è essenzialmente costituito da fibre di collagene, la proteina della pelle. Tale proteina è contraddistinta da una struttura primaria, ossia da una composizione in amminoacidi, che si distingue da quella delle altre proteine per la presenza di un amminoacido particolare, la 4-idrossipropi-

na. L'identificazione di questo amminoacido consente dunque in linea di principio di distinguere il cuoio da altri materiali fibrosi come il legno o il tessuto, soprattutto nel caso di contesti di seppellimento aridi e in presenza di ossigeno.

L'analisi degli amminoacidi contenuti in un materiale proteico prevede un procedimento detto di idrolisi, in cui l'utilizzo di un acido forte ad elevata temperatura in opportune condizioni consente la rottura dei legami peptidici che uniscono gli amminoacidi a formare le proteine. La miscela di amminoacidi liberi così ottenuta viene poi analizzata mediante tecniche cromatografiche, ossia metodi nei quali i diversi componenti vengono separati, identificati ed eventualmente quantificati. La tecnica più comunemente utilizzata è la gascromatografia abbinata alla spettrometria di massa (GC-MS). In gascromatografia una miscela di composti viene separata nei suoi componenti facendola passare in fase gassosa attraverso una colonna capillare contenente un riempimento con cui tali com-

ponenti interagiscono in misura diversa, venendone quindi più o meno trattenuti ed emergendo perciò dalla colonna in tempi diversi e quindi separatamente. Nella gascromatografia abbinata alla spettrometria di massa, le molecole dei diversi componenti del campione all'uscita della colonna sono sottoposte a una frammentazione che, essendo caratteristica della struttura molecolare, ne permette il riconoscimento. La sensibilità più elevata si ottiene in modalità SIM (*Selected Ion Monitoring*) in cui si misura selettivamente un determinato frammento caratteristico della molecola di interesse. Chahine e Richardin¹ hanno riportato l'utilizzo della tecnica GC-MS con sorgente a ionizzazione chimica con ammoniaca (il metodo con cui si produce la suddetta frammentazione delle molecole) per la rilevazione di 4-idrossiprolina in cuoi archeologici sino a quantità dell'ordine di 10 picogrammi.

Lo studio del processo di concia

Come è noto, il cuoio è pelle animale che alla fine di una lunga serie di trattamenti di tipo fisico e chimico, detta "processo conciario", diviene imputrescibile e facilmente lavorabile. Il componente della pelle che più interessa il conciatore è appunto il collagene, la proteina che reagisce direttamente con gli agenti concianti, i coloranti e gli ingrassi.

Gli agenti concianti possono essere di natura organica o inorganica. Rientrano nel primo gruppo i tannini utilizzati nel processo di "concia al vegetale", molto antico e ampiamente diffuso dal punto di vista geografico. I tannini vegetali sono sostanze

(polifenoli) naturali presenti nelle piante, che ricorrono anche in un'ampia varietà di verdure e frutta. Possono essere divisi in base alle loro strutture e proprietà in due principali gruppi, idrolizzabili e condensati. I primi possono essere separati nei loro componenti; derivano generalmente da uno zucchero (ad es. glucosio) e da un acido organico quali l'acido gallico e l'acido ellagico. I secondi invece non possono essere scissi mediante idrolisi perché basati su legami tra atomi di carbonio di unità aventi la struttura dei flavonoidi². I tannini più utilizzati storicamente nell'Europa occidentale erano ottenuti dalle piante del genere *Quercus*, in particolare dalla corteccia di quercia, e del genere *Rhus*, il cosiddetto sommacco³. Nel primo caso si tratta di miscele di tannini idrolizzabili (ellagitannini) e tannini condensati, nel secondo di gallotannini⁴.

Nella concia detta "minerale" gli agenti concianti sono di natura inorganica. Il tipo di concia minerale più antico è quella all'alluminio, in cui come conciante si utilizzava l'allume di rocca (solfato di alluminio e potassio idrato).

In linea di principio l'analisi chimica offre la possibilità di ricercare sostanze indicatrici dell'utilizzo di tannini per la concia del pellame.

È recente in tal senso la proposta di utilizzare metodi semi-microanalitici basati sull'utilizzo di opportuni reagenti che, depositati su alcuni milligrammi del campione di cuoio, sviluppano colorazioni diverse a seconda del tipo di tannini eventualmen-

¹ CHAHINE, RICHARDIN 1991.

² KHANBABAE, VAN REE 2001.

³ FALCÃO, ARAÚJO 2013.

⁴ FALCÃO, ARAÚJO 2011.

te presenti⁵.

Una tecnica di analisi strumentale non invasiva nei riguardi del reperto si basa invece sull'impiego della spettroscopia di assorbimento nell'infrarosso (in trasformata di Fourier⁶, FTIR), nella modalità detta di riflessione totale attenuata (ATR)⁷. Cuoi recenti esaminati con questa tecnica mostrano in effetti segnali di assorbimento tipici delle diverse famiglie di tannini⁸, come mostra la **fig. 1** per un campione di cuoio moderno conciato al vegetale. Analoghi segnali sono stati osservati per cuoi storici di epoca compresa tra il XVII e il XIX secolo⁹. Nel caso dei cuoi archeologici, peraltro, lo spettro di assorbimento nell'infrarosso permette al più il riconoscimento dei segnali caratteristici del collagene ed è spesso dominato da quelli di altre sostanze possibilmente depositate nel contesto di seppellimento, come mostrato in **fig. 1** per un frammento di cuoio dallo scavo del cantiere navale di Pisa San Rossore, appartenente a un insieme di reperti simili datati dal II secolo a.C. al I secolo d.C. Si tratta di frammenti che mostrano per la maggior parte una notevole usura della superficie che potrebbe dipendere dalla lavorazione, dall'utilizzo o dal degrado tafonomico.

Per il riconoscimento nei cuoi antichi di piccole quantità di tannini, in particolare

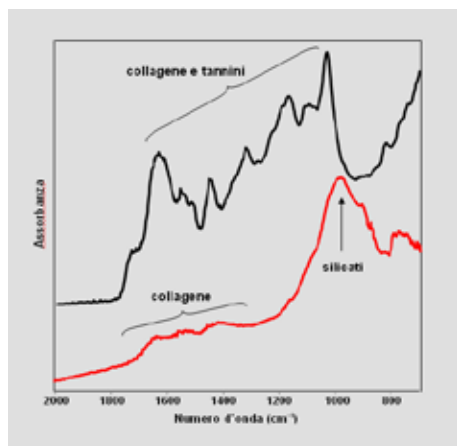


Fig. 1. Spettri di assorbimento nell'infrarosso ottenuti in riflessione totale attenuata di: campione di cuoio recente conciato al vegetale (sopra); campione di cuoio archeologico dallo scavo del cantiere navale di Pisa San Rossore (sotto). Per il cuoio recente si osservano segnali associati, oltre che alla proteina collagene, ai tannini utilizzati per la concia; per il cuoio archeologico invece sono appena distinguibili i segnali dovuti al collagene, mentre il picco di maggiore intensità è presumibilmente dovuto a silicati depositati sulla superficie del cuoio (si veda la fig. 4)

tannini idrolizzabili, la tecnica più indicata è senz'altro l'analisi di gascromatografia abbinata alla spettrometria di massa (GC-MS). I tannini liberi eventualmente presenti all'inizio sono assai probabilmente scomparsi, mentre possono essere rintracciati quelli ancora legati alle fibre di collagene. Per liberare da questi ultimi l'acido gallico e/o ellagico è necessario romperne i legami mediante procedimenti di metanolisi (utilizzando metanolo e acido cloridrico a caldo per alcune ore) oppure idrolisi acida (con acido cloridrico a caldo per alcune ore). Successivamente la miscela ottenuta da tali procedimenti viene analizzata mediante la già descritta tecnica GC-MS. La **fig. 2** mostra il segnale caratteristico dell'acido gallico osservato con tale tecnica in modalità SIM per l'estratto ottenuto

⁵ FALCÃO, ARAÚJO 2013.

⁶ Così detta per il particolare tipo di strumentazione utilizzata.

⁷ Questa modalità prevede che il campione sia posto a stretto contatto con un cristallo di un materiale trasparente alla radiazione IR e ad elevato indice di rifrazione (ad esempio seleniuro di zinco). Il raggio IR attraversa il cristallo, interagisce con il campione che eventualmente assorbe alcune componenti della radiazione incidente e, sempre attraverso il cristallo, viene inviato al sistema di rilevazione.

⁸ EDELMANN, LENDL 2002.

⁹ FALCÃO, ARAÚJO 2013.

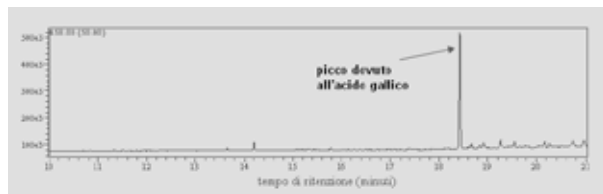


Fig. 2. Cromatogramma ottenuto dall'analisi mediante gascromatografia-spettrometria di massa dopo metanoli per il frammento di cuoio del fodero del *langsax* dalla necropoli di San Chierico di Bolgare. Il segnale a 18.4 minuti è dovuto all'acido gallico derivato dai tannini vegetali

mediante metanoli di un frammento del fodero del *langsax* rinvenuto nella necropoli longobarda di San Chierico di Bolgare (BG)¹⁰.

Con la medesima tecnica GC-MS, in modalità di corrente ionica totale, è anche possibile evidenziare la presenza di acidi grassi (acidi organici con lunghe catene di atomi di carbonio), nonché glicerolo e monoacilgliceroli, che possono essere associati a oli utilizzati per il nutrimento del cuoio medesimo¹¹. Le sostanze lipidiche, ossia grassi e oli, sono costituite dai cosiddetti triacilgliceroli (formati dal glicerolo con tre molecole di acidi grassi), che a seguito dell'invecchiamento dei materiali si idrolizzano a formare di- e monoacilgliceroli e infine acidi grassi liberi. Sono questi ultimi a essere ritrovati in maggiore abbondanza nei materiali più invecchiati.

Eventuali tracce di concia minerale possono invece essere ricercate mediante analisi elementare, sia su campione massivo (qualche decina di milligrammi) mediante spettroscopia di emissione atomica in plasma accoppiato induttivamente (ICP-AES) sia a livello microscopico mediante analisi di raggi X in dispersione di energia abbinata alla microscopia elettronica a scansione (SEM-EDX), che possono evidenziare particolari abbondanze di determinati elementi, ad esempio alluminio, associa-

ti a tale procedimento di concia. Si vedrà nel prossimo paragrafo come tali analisi permettano comunque di rilevare anche elementi associati a composti inorganici depositatisi o formati durante il seppellimento, di cui dunque è importante determinare correttamente l'origine.

Lo stato di conservazione dei cuoi

Abbiamo già visto nel paragrafo precedente come la spettroscopia FTIR possa dare indicazioni sullo stato di conservazione di un cuoio. In letteratura sono riportati studi in cui tale tecnica viene utilizzata per valutare il degrado del collagene, ad esempio nelle pergamene, sulla base della posizione e dei rapporti di intensità dei segnali caratteristici della componente proteica di un materiale¹².

Per la maggior parte dei già citati frammenti di cuoio dal cantiere navale di Pisa San Rossore, peraltro, la risposta ottenuta in modalità ATR mostra in realtà solo deboli caratteristiche associate al collagene¹³, e si presenta simile a quella descritta in letteratura per la superficie del derma di corpi conservati nella brughiera, rinvenuti nella Germania settentrionale e risalenti a un periodo compreso tra il III secolo a.C. e il V secolo d.C.¹⁴ Anche in quel caso, come

¹⁰ BRUNI 2006.

¹¹ CHAHINE, RICHARDIN 1991.

¹² DERRICK 1991.

¹³ BRAMBILLA 2006.

¹⁴ KÜPPER et al. 2001.

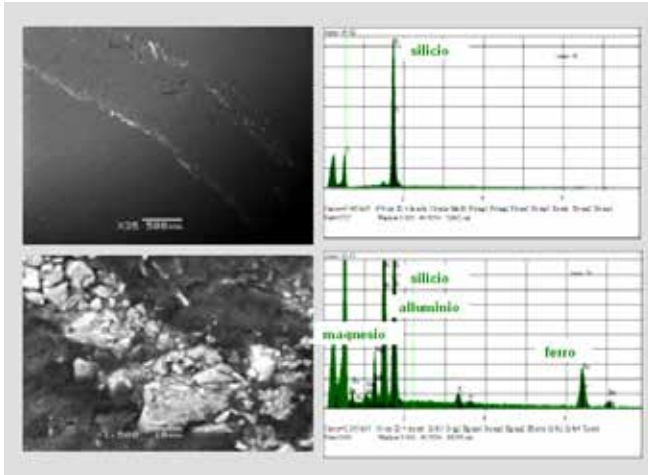


Fig. 3. Immagini al microscopio elettronico a scansione della sezione trasversale di un campione di cuoio dallo scavo del cantiere navale di Pisa San Rossore: le aree più chiare corrispondono a depositi di materiale inorganico (a sinistra); spettri di raggi X ottenuti da alcuni grani del deposito sulle superfici del campione di cuoio: si evidenziano gli elementi costitutivi, quali silicio, alluminio e magnesio (a destra)

nello spettro mostrato nella **fig. 1**, il segnale dominante è da assegnare a sostanze diverse dalla componente proteica della pelle. Secondo Küpper *et al.* si tratta di monosaccaridi quale ad esempio il glucosio. Anche nel caso dei cuoi del cantiere di Pisa l'analisi gascromatografica evidenzia la presenza di quantità significative di glucosio e altri monosaccaridi, possibilmente ma non necessariamente derivanti dai tannini idrolizzabili, tuttavia appare più corretto ritenere che il segnale dominante nello spettro infrarosso della superficie dei campioni sia dovuto a silicati depositati su di essa durante il seppellimento.

Si osservino infatti le immagini ottenute al microscopio elettronico a scansione (SEM) per la sezione trasversale lucida di uno dei cuoi in esame nella **fig. 3**, che mostrano evidenze di depositi superficiali da ambo i lati della sezione. L'analisi EDX mediante microsonda elettronica dei grani depositati ha individuato la presenza di abbondanti silicio e alluminio, a conferma della deposizione di alluminosilicati riconosciuti anche mediante spettroscopia micro-FTIR.

Anche la già citata analisi elementare mediante spettroscopia di emissione atomica (ICP-AES) permette di individuare la presenza di altre specie inorganiche. Nello studio sui cuoi dal cantiere navale di Pisa¹⁵ sono stati esaminati con tale tecnica nove campioni, appartenenti a due diversi lotti dei quali il primo è stato sottoposto a diversi trattamenti tra cui lavaggio e trattamento con fungicida, mentre i frammenti appartenenti al secondo lotto sono stati semplicemente conservati nell'acqua di ritrovamento. Questi ultimi hanno mostrato in generale, se posti a confronto con cuoi moderni concianti al vegetale, un contenuto piuttosto elevato di calcio (dell'ordine del 10%), coerentemente con quanto riportato per cuoi ritrovati in ambienti umidi che risultano in genere saturati con sali di calcio¹⁶. Tali sali vengono evidentemente rimossi almeno in parte dall'operazione di lavaggio, in quanto nei campioni del primo lotto la percentuale di calcio scende a

¹⁵ BRAMBILLA 2006.

¹⁶ STRZELCZYK, BANNACH, KUROWSKA 1997.

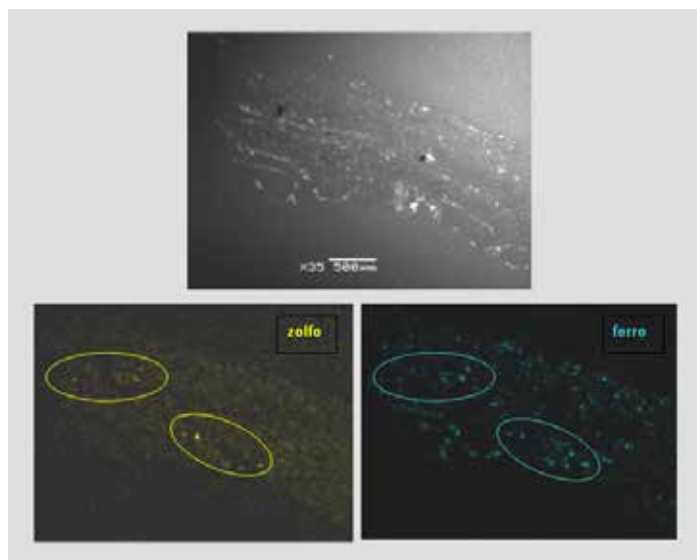


Fig. 4. Immagine al microscopio elettronico a scansione della sezione trasversale di un campione di cuoio dallo scavo del cantiere navale di Pisa San Rossore (sopra); mappe di raggi X della distribuzione di zolfo (in giallo, a sinistra) e di ferro (in azzurro, a destra) nella sezione del campione: sono evidenziate le aree in cui i punti a maggior concentrazione di zolfo e di ferro coincidono, suggerendo che i due elementi siano associati in un medesimo composto (sotto)

valori compresi tra l'1% e il 4%. Diversa la situazione per quanto attiene al contenuto di ferro, piuttosto elevato nei cuoi di entrambi i lotti (dallo 0.6 al 3%) sempre se confrontati con cuoi recenti. Anche questa osservazione trova rispondenza con quanto discusso da altri ricercatori, secondo i quali gli ioni ferro sono le specie minerali più reattive nei confronti di cuoi saturi di tannini vegetali immersi in ambienti umidi, grazie alla capacità che essi presentano di formare complessi stabili di colore bruno con i tannini stessi¹⁷ (in sostanza gli stessi composti su cui si basava la preparazione degli inchiostri ferro-gallici). Quantità di ferro particolarmente alte (attorno all'11%) sono state rilevate per due dei campioni esaminati, per almeno uno dei quali anche l'osservazione al microscopio ottico¹⁸ aveva

indicato la probabile presenza di prodotti di corrosione di metalli. Si è infine effettuata la ricerca del contenuto di zolfo, poiché tra i prodotti di alterazione riportati per i cuoi conservati in ambienti umidi vi sono anche solfuri, in particolare di ferro, derivanti dal degrado microbiologico di proteine contenenti zolfo (associate a lana, capelli, ecc.). Le percentuali di zolfo rilevate non sono risultate significativamente più alte di quelle riscontrate per i cuoi moderni, tuttavia le analisi SEM-EDX condotte su due campioni in sezione trasversale hanno evidenziato una buona corrispondenza tra la distribuzione dello zolfo e quella del ferro (fig. 4). L'analisi spettroscopica all'infrarosso suggerisce peraltro che siano presenti, oltre che solfuri, anche solfati di ferro. Anche nel caso del cuoio del fodero del *langsax* dalla necropoli di San Chierico di Bolgare l'analisi SEM-EDX è stata utilizzata per evidenziare la presenza di elementi diversi da quelli caratteristici delle sostanze organiche, individuando in parti-

¹⁷ *Ibid.*

¹⁸ L'osservazione è stata effettuata da Mauro Rottoli del Laboratorio di Archeobiologia dei Musei Civici di Como. Si veda anche il contributo dello stesso in questo volume.

colare il rame presumibilmente associato ai piccoli chiodi di bronzo che decoravano il fodero¹⁹.

Come illustrato sopra, per rilevare il degrado del collagene è invece necessario ricorrere a tecniche più sensibili della spettroscopia infrarossa. In particolare, tra queste si annovera la calorimetria differenziale a scansione (DSC). Si tratta di un metodo analitico in cui viene misurata la quantità di calore necessaria per far avvenire determinate trasformazioni di un materiale, ad esempio la fusione o la decomposizione termica, e così via. Nel caso del collagene il processo che viene studiato è la denaturazione della proteina (processo che porta all'alterazione della struttura della proteina stessa), che si manifesta macroscopicamente attraverso la contrazione del materiale. La temperatura a cui avviene tale contrazione quando il campione è riscaldato in presenza di un eccesso di acqua è un parametro correlabile al deterioramento del materiale contenente collagene, come descritto per il cuoio e per la pergamena²⁰. Al tempo stesso anche la quantità di calore assorbito nel processo (desunta dall'area del picco osservato nel tracciato) varia in funzione dello stato di conservazione del collagene. I valori di entrambi i parametri in particolare tendono a diminuire all'aumentare del degrado della proteina²¹. La **fig. 5** mostra il tracciato ottenuto dall'analisi DSC di un campione di cuoio moderno conciato al vegetale e di uno dei campioni di cuoio da Pisa²². Nel primo caso si osserva il

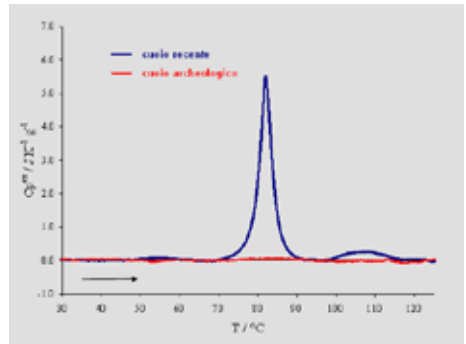


Fig. 5. Curve ottenute mediante calorimetria differenziale a scansione di: (blu) cuoio recente conciato al vegetale; (rosso) cuoio archeologico dallo scavo del cantiere navale di Pisa San Rossore. Per il cuoio recente si osserva il picco caratteristico associato alla denaturazione del collagene, che è invece del tutto assente nella curva del cuoio archeologico, notevolmente deteriorato

picco atteso, con massimo a 82 °C e quantità di calore assorbito di 26 joule/grammo di materiale, valori del tutto affini a quelli riportati dalle fonti per cuoi recenti trattati al vegetale²³. Per il campione archeologico non vi è addirittura alcun picco osservabile, ossia nessuna evidenza della trasformazione in esame, il che è indice di un elevato grado di deterioramento del collagene nel frammento di cuoio analizzato.

Un diverso approccio allo studio del degrado dei cuoi è basato sull'analisi della composizione in amminoacidi da essi presentata. Abbiamo già visto più sopra come il riconoscimento della 4-idrossiprolina, l'amminoacido caratteristico del collagene, possa consentire di identificare come cuoio un reperto di natura non certa. La variazione delle percentuali relative degli altri amminoacidi è poi esaminata da diversi anni come indicatore del grado di invecchiamento delle pelli e delle pergamene.

¹⁹ BRUNI 2006.

²⁰ CHAHINE 2000.

²¹ *Ibid.*

²² Le analisi sono state effettuate dal Dimitrios Fessas dell'Università degli Studi di Milano.

²³ CHAHINE 2000.

Un lavoro pionieristico²⁴ ha individuato nell'utilizzo simultaneo delle percentuali degli amminoacidi lisina e prolina un criterio che distingue cuoi recenti sottoposti a diversi tipi di concia da cuoi storici conciatati al vegetale risalenti al XIX e XVIII secolo. In particolare, i cuoi storici sono caratterizzati dalla diminuzione del contenuto dei due amminoacidi. Altre coppie di amminoacidi sono risultate discriminare il cuoio recente da quello deteriorato, includendo sempre la lisina accanto all'acido glutammico, all'acido aspartico, all'arginina, alla leucina o alla treonina. Il confronto con l'invecchiamento artificiale ottenuto mediante riscaldamento od ossidazione di cuoi recenti suggerisce che l'ossidazione sia appunto il principale meccanismo di degrado. Sempre nel medesimo lavoro si è valutato l'utilizzo delle percentuali dei tre amminoacidi lisina, prolina e isoleucina come indicatori della specie animale di appartenenza del cuoio, potendosi individuare, in ciascuno dei due insiemi dei cuoi moderni e antichi, due sottoinsiemi associati rispettivamente a cuoi bovini e ovicaprini. Più di recente, uno studio finalizzato a valutare il deterioramento di cuoi storici conciatati al vegetale ha proposto l'utilizzo congiunto di una serie di indicatori quali la temperatura di contrazione e il rapporto B/A, dove B è la somma degli amminoacidi basici arginina, lisina e idrossilisina, mentre A è la somma degli amminoacidi acidi aspartico e acido glutammico²⁵. Il rapporto B/A è pari a 0,7 per il collagene della pelle e del cuoio intatti, mentre diminuisce all'aumentare dell'ossidazione, sino ad assumere un valore pari a 0,5 per

pelli molto deteriorate. Nel lavoro citato si esaminano pelli conciate al vegetale invecchiate naturalmente e datate sino al XVI secolo. Parallelamente sono ivi descritti esperimenti di invecchiamento artificiale che hanno messo in luce come il tipo di concia al vegetale subita dai campioni, ossia con tannini idrolizzabili o condensati, influenzi la sensibilità all'ossidazione di questi materiali, che risulta maggiore per quelle pelli che sono state conciate con tannini condensati.

L'analisi dei prodotti di degrado del collagene in pelli invecchiate naturalmente e artificialmente è stata anch'essa oggetto di studio²⁶. Si osservi che, tra i tre meccanismi possibili di degrado del collagene ossia denaturazione, idrolisi ed ossidazione, l'ossidazione può avere effetto sia sulle catene laterali degli amminoacidi sia sulla catena principale della proteina. Si formano così nuovi amminoacidi, quali ad esempio acido a- e g-amminobutirrico, b-alanina, acido piroglutammico, 3-idrossiprolina e acido a-amminoadipico, la cui quantificazione può costituire una misura del deterioramento ossidativo del collagene.

Questi parametri basati sulla tipologia e sulla quantità relativa dei diversi amminoacidi ricavati dall'idrolisi dei materiali in cuoio sono stati applicati a un terzo lotto di campioni provenienti dallo scavo di Pisa San Rossore²⁷. Rispetto a quelli menzionati precedentemente e provenienti dal medesimo scavo, si trattava di campioni in condizioni di conservazione migliori, per i quali è stato possibile distinguere la presenza di numerosi fori da cucitura ed anche, laddove il fiore risultava più leggi-

²⁴ LARSEN, BARKHOLT, NIELSEN 1989.

²⁵ LARSEN 2000.

²⁶ RICHARDIN *et al.* 1996.

²⁷ FRACASSETTI 2008.

bile, ipotizzare la specie animale di appartenenza²⁸. Nello studio in oggetto si sono determinate innanzitutto le percentuali dei diversi amminoacidi costituenti il collagene previa idrolisi acida ad alta temperatura dei campioni e successiva analisi GC-MS. I dati ottenuti sono stati sottoposti ad analisi statistica, in particolare analisi delle componenti principali (PCA) e analisi discriminante lineare (LDA). Si tratta in entrambi i casi di metodi di analisi multivariata che permettono di trasformare le variabili di partenza in combinazioni lineari in grado di descrivere in numero minore la varianza del sistema. Tuttavia, a differenza della PCA, la LDA tenta esplicitamente di rappresentare con un modello le differenze tra le classi di appartenenza dei campioni, di cui la prima invece non tiene conto. Questo permette di assegnare a una classe eventuali campioni incogniti. Il grafico ricavato da questa analisi dei dati è presentato nella **fig. 6** ed evidenzia innanzitutto la separazione tra cuoi recenti e cuoi archeologici dal punto di vista della distribuzione degli amminoacidi. La PCA evidenzia che, come atteso, i primi sono caratterizzati da maggiori percentuali di prolina, idrossiprolina e lisina. Inoltre nel grafico della **fig. 6** si osserva anche, all'interno di ciascuno dei due raggruppamenti, una discreta separazione dal punto di vista della specie

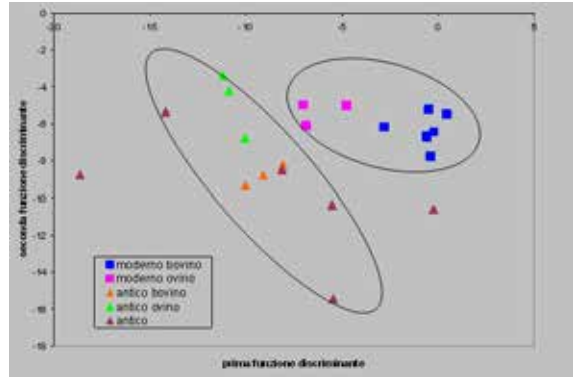


Fig. 6. Grafico ottenuto dall'analisi discriminante lineare della composizione in amminoacidi di cuoi recenti concitati al vegetale e cuoi archeologici dallo scavo del cantiere navale di Pisa San Rossore. I cuoi archeologici risultano in massima parte ben distinti rispetto ai cuoi moderni, ma all'interno di ciascun gruppo vi è anche una suddivisione, sebbene meno netta, tra i cuoi derivanti da bovini piuttosto che da ovicapri (riconosciuti come tali, nel caso dei cuoi antichi, dall'osservazione al microscopio ottico). Nel caso dei cuoi archeologici vi è una maggior dispersione dovuta molto probabilmente allo stato di degrado che essi presentano, tuttavia è possibile ipotizzare in via di tentativo la specie di origine per alcuni dei campioni (etichettati solamente come "antichi") per i quali ciò non era stato consentito dall'osservazione al microscopio ottico: due di essi appaiono più probabilmente di origine bovina e un terzo presumibilmente deriva da ovicapri

animale di appartenenza, con la possibilità di assegnare in via di tentativo anche alcuni campioni per i quali l'osservazione al microscopio ottico non aveva permesso di ipotizzare la specie di origine. Il rapporto poi tra le quantità relative degli amminoacidi basici e degli amminoacidi acidi, definito B/A da Larsen²⁹ come detto sopra, ha presentato in effetti valori molto bassi per i cuoi archeologici, permettendo però di distinguere quelli tra essi che presentano un minor grado di deterioramento e per i quali il suddetto valore risulta significativamente diverso da zero. È interessante osservare che proprio per questi ultimi materiali è stato possibile rinvenire quantità

²⁸ L'osservazione è stata effettuata da Mauro Rottoli del Laboratorio di Archeobiologia dei Musei Civici di Como. Si veda anche il contributo dello stesso in questo volume.

²⁹ LARSEN 2000.

apprezzabili di alcuni degli amminoacidi derivanti dal degrado ossidativo del collagene, i già citati acidi α -amminoadipico e γ -amminobutirrico nonché β -alanina e acido piroglutammico, questi ultimi presenti anche nei cuoi recenti ma in minor proporzione rispetto alla prolina utilizzata come riferimento poiché da essa derivano alcuni di tali prodotti di degrado. Significativamente, questi composti sono stati rinvenuti in altri studi in cui si esaminavano cuoi invecchiati artificialmente oppure cuoi storici ma alquanto più recenti rispetto a quelli in oggetto, essendo datati dal XVI al XIX secolo. Possiamo quindi ritenere che quelli tra i campioni archeologici in esame che sono caratterizzati da valori piccoli ma non nulli del rapporto B/A e dalla presenza dei sopra citati amminoacidi presentino un grado di deterioramento intermedio rispetto ai cuoi restanti, il cui stato di degrado è notevolmente avanzato.

L'utilizzo sinergico delle diverse tecniche di analisi chimica presenta dunque interessanti potenzialità per lo studio del processo di lavorazione e dello stato di conservazione dei cuoi antichi, potenzialità meritevoli di un ampliamento delle ricerche soprattutto per ciò che attiene ai materiali propriamente archeologici.

Ringraziamenti

Ringrazio il dott. Andrea Camilli della Soprintendenza Archeologia, Belle Arti e Paesaggio della Toscana per aver autorizzato la pubblicazione dei risultati relativi ai cuoi dallo scavo del cantiere navale di Pisa San Rossore.

Bibliografia

BRAMBILLA 2006

A. BRAMBILLA, *Caratterizzazione di cuoi archeologici dallo scavo del cantiere navale di Pisa S. Rossore*, tesi di laurea, 2006.

BRUNI 2006

S. BRUNI, *La necropoli di San Chierico di Bolgare. Le analisi chimiche su un frammento di cuoio del fodero del Langsax*, in «Notizie Archeologiche Bergomensi» 14, 2006, pp. 163-165.

CHAHINE 2000

C. CHAHINE, *Changes in hydrothermal stability of leather and parchment with deterioration: a DSC study*, in «Thermochimica Acta» 365, 2000, pp. 101-110.

CHAHINE, RICHARDIN 1991

C. CHAHINE, P. RICHARDIN, *Le cuir*, in «Analysis Magazine» 19, 1991, pp. m13-m15.

DERRICK 1991

M. DERRICK, *Evaluation of the state of degradation of dead sea scroll samples using FT-IR spectroscopy*, in «The Book and Paper Group Annual» 10, 1991, pp. 49-65.

EDELMANN, LENDL 2002

A. EDELMANN, B. LENDL, *Toward the Optical Tongue: Flow-Through Sensing of Tannin-Protein Interactions Based on FTIR Spectroscopy*, in «Journal of the American Chemical Society» 124, 2002, pp. 14741-14747.

FALCÃO, ARAÚJO 2011

L. FALCÃO, M.E.M. ARAÚJO, *Tannins characterisation in new and historic vegetable tanned leathers fibres by spot tests*, in «Journal of Cultural Heritage» 12, 2011, pp. 149-156.

FALCÃO, ARAÚJO 2013

L. FALCÃO, M.E.M. ARAÚJO, *Tannins characterization in historic leathers by complementary analytical techniques ATR-FTIR, UV-Vis and chemical tests*, in «Journal of Cultural Heritage» 14, 2013, pp. 499-508.

FRACASSETTI 2008

E. FRACASSETTI, *Analisi GC-MS degli amminoacidi nei cuoi archeologici del cantiere navale di Pisa S. Rossore*, tesi di laurea, 2008.

KHANBABAEE, VAN REE 2001

K. KHANBABAEE, T. VAN REE, *Tannins: classification and definition*, in «Natural Products Reports» 18, 2001, pp. 641-648.

KÜPPER *et al.* 2001

L. KÜPPER, H.M. HEISE, F.-G. BECHARA, M. STÜCKER, *Micro-domain analysis of skin samples of moor-mummified corpses by evanescent wave infrared spectroscopy using silver halide fibers*, in «Journal of Molecular Structure» 565-566, 2001, pp. 497-504.

LARSEN, BARKHOLT, NIELSEN 1989

R. LARSEN, V. BARKHOLT, K. NIELSEN, *Amino acid analysis of leather. Preliminary studies in deterioration, accelerated ageing and conservation of vegetable tanned leather*, in «Das Leder» 40, 1989, pp. 153-158.

LARSEN 2000

R. LARSEN, *Experiments and observations in the study of environmental impact on historical vegetable tanned leathers*, in «Thermochimica Acta» 365, 2000, pp. 85-99.

RICHARDIN *et al.* 1996

P. RICHARDIN, C. CHAHINE, S. COPY, F. SALTRON, S. BONNASSIES-TERMES, *Gas chromatography-mass spectrometry identification of collagen breakdown products in natural and artificially aged leathers*, in «Journal of the American Leather Chemists Association» 91, 1996, pp. 2-17.

STRZELCZYK, BANNACH, KUROWSKA 1997

A.B. STRZELCZYK, L. BANNACH, A. KUROWSKA, *Biodeterioration of archeological leather*, in «International Biodeterioration & Biodegradation» 39, 1997, pp. 301-309.

