

دریافت مقاله: ۹۳/۳/۱۳

پذیرش مقاله: ۹۳/۱۰/۲۷

کاربرد طیف‌بینی میکرورامان در شناسایی غیرتخریبی بست‌های نقاشی ایرانی

امیرحسین کریمی* پرویز هلاکویی**

چکیده

طیف‌بینی میکرورامان، یکی از انواع روش‌های شناسایی مواد است که تاکنون بیشتر درباره رنگدانه‌های نقاشی به کار گرفته شده است. نظر به امکان استفاده غیرتخریبی از این روش برای شناسایی بست نقاشی‌های تاریخی و یافتن میزان کارآیی آن در زمینه نقاشی ایرانی، چنین روشی روی نمونه‌های بست نقاشی ایرانی به کار رفت. نمونه‌سازی بر مبنای بررسی‌های انجام‌شده و فهرست موجود از مواد بست نقاشی ایرانی در مقاله پیشین نگارندگان انجام شد. در مرحله نخست، روی نمونه‌های خالص سه گروه مواد بست؛ ۵ بست کربوهیدراتی، ۵ بست پروتئینی و ۴ بست از روغن‌های خشک‌شونده و در مرحله دوم، روی نمونه‌های ساخته‌شده از تمامی این بست‌ها همراه رنگدانه سرنج بررسی طیف‌بینی رامان انجام شد. برای نمونه‌های بست خالص، ناحیه 200 تا 1800 cm^{-1} و برای نمونه‌های همراه با رنگدانه، ناحیه 2500 تا 3300 cm^{-1} انتخاب شد. براساس تجربیات به‌دست‌آمده در این مقاله، ناحیه 2500 تا 3300 cm^{-1} که رنگدانه‌ها در آن طیفی ندارند، بهترین ناحیه برای بررسی طیف رنگدانه همراه با بست است. افزون بر این، طیف رامان مربوط به انزروت نیز، در پژوهش حاضر برای بار نخست ارائه شده است.

کلیدواژگان: نقاشی ایرانی، بست، میکرورامان، طیف‌بینی.

مقدمه

امروزه به دلیل رویکرد غیرتخریبی در آزمون‌های فنی جدید روی آثار تاریخی، استفاده از روش‌هایی که شناسایی در آن به نمونه‌برداری نیاز نداشته باشد، ترجیح داده می‌شود. به همین دلیل در پژوهش‌های جدید، روش طیف‌بینی رامان اهمیت بسیاری یافته و به صورت طیف‌بینی میکرورامان^۱ در بررسی نقاشی‌ها مرسوم شده است. تمرکز باریکه لیزر بر روی قسمت کوچکی از نمونه و مجهز بودن ابزار به میکروسکوپ، باعث شده که در بررسی آثار موزه‌ای و البته آثار نقاشی دیواری بسیار به آن توجه شود^۲ (Smith & Clark, 2004). اگرچه کاربرد طیف‌بینی میکرورامان در نقاشی‌ها البته بیشتر بر شناسایی رنگدانه متمرکز بوده و مشکلاتی نیز درباره به کارگیری این روش برای شناسایی مواد آلی وجود داشته (Edwards & Ali, 2011)، در سال‌های اخیر پژوهش‌هایی با هدف شناسایی بستر نقاشی‌ها انجام شده است (Daher et al., 2013؛ Vandenabeele et al., 2007؛ Vandenabeele et al., 2000).

نخستین تلاش‌ها برای تهیه نمونه‌ای از مجموعه اطلاعات طیف‌های رامان مواد چسباننده طبیعی را در بررسی صمغ کتیرا با کاربرد تبدیل فوریه رامان FT-Raman می‌توان یافت (Edwards et al., 1998). اما اطلس اولیه برای بررسی قابلیت روش یادشده برای شناسایی مواد آلی مورد استفاده در نقاشی، سال ۲۰۰۰ تهیه شد. در این بررسی، مواد بستر به صورت خالص و بدون پیرسازی مورد آزمون قرار گرفت (Vandenabeele et al., 2000). در نتیجه این بررسی‌ها مشخص شد که بیشترین اطلاعات درباره نمونه‌های بستر خالص در محدوده ۲۰۰ تا 1800 cm^{-1} فراهم شده که پیوندهای کربن-کربن و کربن-اکسژن و آمین NH_2 (C-C, C-O)، در آن ظاهر می‌شوند (Ibid). نکته مهم در این باره، وجود نوارهای رامان مربوط به رنگدانه‌ها در محدوده ۲۰۰ تا 1800 cm^{-1} و احتمال پوشش‌یافتن نوارهای مربوط به بستر در نتایج بررسی نقاشی‌ها بدون جداسازی بستر از رنگدانه است. در یک بررسی جدیدتر، با استفاده از FT-Raman شناسایی غیرتخریبی بستر هم‌زمان با رنگدانه، با آزمون روی سطح لایه رنگ و هدف فراهم‌ساختن مرجعی روش‌شناختی برای بسترهای مختلف، انجام شده است (Daher et al., 2013). در پژوهش یادشده، داده‌های دو روش طیف‌بینی ارتعاشی رامان و تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)، هم‌زمان روی چهار گروه رزین‌های ترپنوئیدی، کربوهیدرات‌ها، روغن‌ها و پروتئین‌ها تحلیل شدند و تفکیک بین مواد آلی با تمرکز بر پیوند C-H کششی در ناحیه 2750 تا 3200 cm^{-1} و سپس استفاده از روش‌های تحلیل آماری داده‌ها صورت پذیرفت (جدول ۱).

اگرچه روش میکرورامان روی تعدادی از نقاشی‌های ایرانی انجام و نتایج آن منتشر گردیده است^۳، در پژوهش‌های پیشین

برای شناسایی بسترهای نقاشی ایرانی تلاشی صورت نگرفته و کلیه بررسی‌ها بر رنگدانه متمرکز بوده است. از این رو، در بررسی حاضر سعی شده تا با نمونه‌سازی مواد مورد استفاده به عنوان بستر در نقاشی ایرانی و سپس آزمون بدون جداسازی رنگدانه از بستر، کارایی این روش درباره نقاشی‌های ایرانی سنجیده شود. مقاله پیش‌رو در پی پاسخ به این سؤال‌ها است که تا چه حد می‌توان از طیف‌بینی میکرورامان در آزمون بدون تخریب بستر در نقاشی‌های ایرانی استفاده کرد. آیا می‌توان تداخل و تأثیر نوارهای رامان رنگدانه‌ها را تا حد امکان کاهش داد و بستر را شناسایی کرد.

ابزار و نمونه‌های آزمایش‌شده

الف. ابزارهای بررسی حاضر عبارت بودند از: میکروسکوپ Olympus BXFM جفت‌شده با طیف‌سنج LabRam HR800 از شرکت سازنده Horiba Jobin Yvon که آشکارساز CCD آن در منفی ۷۰ درجه سانتی‌گراد خنک می‌شد. فاصله کانونی طیف‌سنج ۸۰ میلی‌متر بود و طیف رامان با لیزر هلیوم-نئون با طول موج ۶۳۳ نانومتر به کار گرفته شد. توان لیزر در تمام طول آزمون به میزان ۱۰ میلی‌وات نگه داشته شد. نمونه‌ها روی میز میکروسکوپ که قابلیت حرکت در جهات X و Y را داشت، قرار داده و با عدسی‌های شیشی $50\times$ و $100\times$ مشاهده شدند. طیف‌سنج با سیلیکون در عدد موجی 520 cm^{-1} کالیبره شد و نرم‌افزار LabSpec 5 برای حذف پرتوهای مزاحم و حذف زمینه طیف‌ها به کار گرفته شد.^۴

ب. نمونه‌سازی بر مبنای بررسی‌های پیشین، روی مواد نقاشی ایرانی انجام گرفت. بسترها براساس مطالعات پیشین، برای تهیه فهرستی از بسترهای استفاده‌شده در نقاشی ایران انتخاب شدند (کریمی و حسینی، ۱۳۹۱). به این مواد هم در منابع مکتوب قدیمی و مصاحبه‌های استادکاران نقاش سنتی اشاره شده و هم نام این مواد در مقالات جدیدی که به بررسی بسترهای نقاشی ایرانی اختصاص دارند، آورده شده است. بسترهای مورد استفاده عبارت بودند از: صمغ عربی، سریش، صمغ درختی، کتیرا و انزروت از دسته بسترهای کربوهیدرات؛ سریشم چهارپایان، سریشم ماهی، سفیده و زرده تخم‌مرغ، مخلوط زرده و سفیده از دسته بسترهای پروتئینی و روغن بزرک، کنجد، کتان و گردو از دسته بسترهای روغنی.

ب-۱. صمغ عربی از درختان جنس آکاسیا^۵ از تیره فرعی گل ابریشم^۶ به دست می‌آید که مهم‌ترین انواع مولد این صمغ آکاسیای سنگالی، آکاسیای سیال و آکاسیای پولی کانتا هستند^۷ (زرگری، ۱۳۷۱). در یکی از بررسی‌ها پس از هیدرولیز صمغ آکاسیای سنگال ۳/۸ درصد خاکستر (نمک‌های معدنی)،

کلاژن، حدود ۳۰ درصد اسیدهای آمینه، از کوچک ترین نوع اسیدهای آمینه؛ گلیسین و ۱۰ درصد دیگر از اسیدهای آمینه دارای ساختار حلقه‌ای، پرولین و هیدروکسی پرولین، هستند. میزان درخور توجهی گلوتامیک اسید و آسپارتیک اسید نیز در ساختار کلاژن وجود دارد (Harrison et al., 2005).

وجود هیدروکسی پرولین نشان از سریشم حیوانی و میزان محدود گلیسین و پرولین و حضور سرین نشان از سریشم پوست خرگوش دارد (Pitthard et al., 2006).

ب-۷. سفیده تخم مرغ به ترتیب دارای بیشترین ترکیبات گلوتامیک اسید- آسپارتیک، اسید- لسیتین و لایسین است. سفیده تخم مرغ میزان بسیار اندکی نیز قند، میزان اندکی گلیکوپروتئین^{۱۰} (قند در اتصال با پروتئین) و به همین میزان نمک دارد. سفیده به جز ۸۸ درصد آب، ۱۱ درصد هم پروتئین دارد (Newman, 1998).

همچنین بیشترین ترکیبات تشکیل دهنده زرده تخم مرغ، گلوتامیک اسید- آسپارتیک، اسید- سرین- لسیتین و لایسین هستند. زرده تخم مرغ به جز آب، دو سوم لیپید و یک سوم پروتئین دارد و لیپیدهای موجود در آن را می توان به دو گروه اصلی: فسفولیپیدها (یک سوم) و تری گلیسیریدها (دو سوم) تقسیم کرد. مهم ترین اسیدهای چرب غیر اشباع در زرده؛ اولئیک و لینولئیک و مهم ترین اسیدهای چرب اشباع در زرده؛ پالمیتیک و استئاریک اسید هستند. مهم ترین فسفولیپید موجود در زرده نیز لسیتین^{۱۱} است (Newman, 1998).

ب-۸. روغن ها از نظر شیمیایی، استرهای گلیسرول اسیدهای چرب سنگین با تعداد خاصی کربن هستند. روغن هایی که تشکیل لایه های خشک ندهند، در نقاشی کاربردی ندارند و نمی توان در ترکیب با رنگدانه از آن ها استفاده کرد. اصلی ترین اسیدهای چرب موجود در روغن های گیاهی؛ اسیدهای آلی لینولئیک، لینولئیک، اولئیک، استئاریک و پالمیتیک هستند. بزرگ^{۱۲} (seed flax) و کتان (fiber flax) دو نوع رشدی و مصرفی از یک گونه زراعی، کتان^{۱۳}، هستند. روغن به دست آمده از ارقام صنعتی بزرگ ۱۰ درصد اسیدهای چرب اشباع (استئاریک)، ۲۰ درصد اسید اولئیک، ۲۰ درصد لینولئیک و ۴۵ تا ۶۰ درصد لینولئیک است (خواجه پور، ۱۳۸۹). در یک بررسی، به طور خاص درباره گردوی ایرانی لینولئیک ۴۹/۸۴، اولئیک ۴۰/۹۲ و پالمیتیک ۹/۲۳ از اسید چرب های موجود در گردو را تشکیل می دادند (Safari & Alizadeh, 2007). روغن کنجد از گیاه کنجد با نام علمی Sesamum indicum L. به دست می آید و اسیدهای چرب تشکیل دهنده آن ۴۳ درصد اسید اولئیک، ۳۵ درصد لینولئیک و ۱۱ درصد پالمیتیک و ۷ درصد استئاریک است (Elleuch et al., 2007).

۳۴/۰ درصد نیتروژن، ۲۴/۰ درصد متوکسیل، ۱۷ درصد اورونیک اسید، ۴۵ درصد گالاکتوز، ۲۴ درصد آرابینوز، ۱۳ درصد رامنوز، ۱۶ درصد گلوکورونیک اسید و ۱۵ درصد ۴ و ارتو متیل گلوکورونیک اسید شناسایی شده است (Nussinovitch, 2010: 40).

ب-۲. سریش، از مواد چسباننده مرسوم در ایران، حاصل گیاهان مختلفی چون؛ *Asphodelus ramosus* (Hooper, 1937) و *Eremurus persicus* (Hakemi Vala et al., 2011) دانسته شده است. درباره ترکیبات موجود در سریش از لحاظ شیمیایی، تحقیق کامل و جامعی در دست نیست.

ب-۳. منظور از صمغ درختی، صمغ درختان آلبالو، بادام، زردآلو، هلو و آلو است که از نظر گیاه شناسی از جنس *پرونوس*^{۱۴} به شمار می رود (Ormsby et al., 2005). از نظر ترکیب شیمیایی نیز این نوع صمغ متفاوت از صمغ عربی است و بسته به گونه و محل نمو درخت، تفاوت شیمیایی دارد. در یکی از منابع، ترکیبات نمونه ای از صمغ زردآلو قندهای گزیلوز، ال- آرابینوز، دی- گالاکتوز و مانوز، دی- گلوکورونیک اسید و متیل- دی- گلوکورونیک اسید بیان شده است (Nussinovitch, 2010: 40).

ب-۴. کتیرا را حاصل نوعی از گون با نام علمی *Astragalus Gummifer* (Hooper, 1937) دانسته اند. البته در فرهنگ گیاهان دارویی از ۱۲ نوع گون تولید کننده کتیرا نام برده شده که همگی در ایران می رویند (زرگری، ۱۳۷۱). ترکیب پیچیده صمغ کتیرا یک پروتئوگلیکان^{۱۵} اسیدی است که نمک های فلزی کلسیم، منیزیم و پتاسیم نیز در آن یافت می شود (Nussinovitch, 2010).

ب-۵. در منابع مختلف، انزروت را حاصل گیاهانی از تیره گون ذیل نام علمی گونه *Astragalus fasciculifolius* (مظفریان، ۱۳۸۳) و *Astragalus Arbusculinus* (مظفریان، ۱۳۷۷) و *Astragalus sarcocolla* دانسته اند (Ormsby et al., 2005). وجود ترکیبات روغنی و قندی به همراه هم در این صمغ، مشخص شده است (کریمی، ۱۳۹۲).

ب-۶. ماده شیمیایی چسباننده موجود در سریشم ها، کلاژن است که اصلی ترین پروتئین ساختاری بدن حیوانات و در واقع همان واسطه متصل کننده استخوان ها به ماهیچه ها و استخوان ها به یکدیگر است. پروتئین ها از واحدهای مونومری اسید آمینه که با پیوند کووالانسی به هم متصل شده اند، ساخته می شوند. زنجیرهای اسید آمینه خود در نقاط خاصی با پیوند پپتیدی به هم متصل اند. اسیدهای آمینه، اسیدهای کربوکسیلیک آلی هستند که اصلی ترین جزء شان عامل آمین است (Von Endt & Baker, 1991). در ساختار

ج. آماده‌سازی نمونه‌ها: در مرحله اول بسترها به صورت خالص آزمایش شدند و طیف‌های شاهد به دست آمد اما در مرحله دوم برای مشابه‌سازی نمونه با نقاشی‌های واقعی، تمامی بسترها به همراه رنگدانه سرنج روی بستر گچی به کار رفت. میزان بستر به آن اندازه انتخاب می‌شد که بتوان به راحتی قلم مو را روی سطح بستر حرکت داد و به اصطلاح نقاشان، رنگ دم قلم مناسبی داشته باشد. سرنج یا قرمز سرب با فرمول شیمیایی Pb_3O_4 ، در گذشته بیشتر از حرارت دادن ترکیبات دیگر سرب مانند سفید سرب به دست می‌آمد (Eastaugh et al., 2004). رنگدانه سرنج به این دلیل انتخاب شد که یکی از مرسوم‌ترین رنگدانه‌های نقاشی ایرانی است که تا بحال در نمونه‌های متعدد نقاشی‌های دیواری و کاغذی مربوط به قرون مختلف شناسایی شده است.^{۱۴} برتری دیگر سرنج، از لحاظ سرعت خشک‌شدن در ترکیب با بستر روغنی است (Higgitt et al., 2003). برای نزدیک‌بودن نمونه‌های بازسازی‌شده به مواد واقعی به کاررفته در نمونه‌های تاریخی، سعی شد که روغن‌ها و چسب‌های گیاهی از عطاری‌های بازار اصفهان تهیه شود. برای نمونه‌سازی با صمغ عربی از نمونه مربوط، به مجموعه ابزارهای شخصی استادان نقاش، محمود لاهیجانیان و هوشنگ جزئی‌زاده که بنابر گفته خود ایشان باقی‌مانده از چهل سال پیش بود، استفاده شد. در بررسی حاضر تصمیم بر آن شد که با پیروی از پژوهش‌های پیشین (Vandenabeele et al., 2000؛ Daher et al., 2013)، هیچ‌گونه عملیات پیرسازی روی نمونه‌ها صورت نگیرد تا بتوان نوارهای رامان را با تجربیات قبلی مقایسه کرد. همچنین قصد بر آن بود که در قدم اول، کارآیی روش برای شناخت بدون تخریب و جداسازی بستر سنجیده شود. در آماده‌سازی نمونه‌ها، هیچ‌گونه پیرسازی روی آن‌ها صورت نگرفت. آزمون میکرورامان روی نمونه‌های بستر خالص، ناحیه 800 تا 1800 cm^{-1} و درباره نمونه‌های همراه با بستر، در ناحیه 2500 تا 3300 cm^{-1} صورت گرفت. ناحیه اول با استناد به طیف‌های شاهد موجود در یکی از بررسی‌های پیشین (Vandenabeele et al., 2000) و ناحیه دوم با استناد به بررسی پیشین روی نمونه‌های رنگدانه همراه با بستر (Daher et al., 2013) و نظر به این که سرنج و بسیاری دیگر از رنگدانه‌ها در این ناحیه نوار رامان از خود نشان نمی‌دهند، انتخاب شد. در جدول ۱ نواحی مشخص‌کننده قرمز سرنج در طیف رامان بر مبنای بررسی‌های پیشین آمده است. درواقع، این ناحیه برای حذف نوارهای مزاحم رامان، مربوط به رنگدانه‌ها، مناسب‌تر دیده شد.

نتایج

در جدول ۱، ستون منابع نوارهای مشاهده‌شده در بررسی حاضر در مقایسه با دو پژوهش پیشین مشخص شده است. در ستون‌های افقی مشخص است که برخی نوارها تنها در بررسی حاضر مشاهده شده است. همچنین، برخی نوارهای رامان در بررسی حاضر با نتایج پیشین مشابهت دارند. افزون‌بر این‌ها، نتایج منابع ۱ (Vandenabeele et al., 2000) و ۲ (Daher et al., 2013)، بخش‌های جداگانه‌ای از طیف رامان مواد بستر و نتایج حاضر کل این محدوده را پوشش داده‌اند.

- بسترهای کربوهیدراتی

در بررسی نمونه‌های کربوهیدرات از نمونه‌های خالص سرب و کتیرا به علت فلورسانس زیاد، طیف مناسبی به دست نیامد. اگرچه کتیرا در ترکیب با سرنج طیف مناسبی نشان داد، سرب به دلیل وجود فلورسانس مزاحم هیچ طیفی در همراهی با رنگدانه به دست نداد (جدول ۱، تصویرهای ۱ و ۳).

- بسترهای پروتئینی

در دسته اول (نمونه‌های خالص)؛ از هیچ نمونه پروتئینی طیفی به دست نیامد. اما در نمونه‌های مخلوط با رنگدانه، طیف رامان به خوبی بین دسته بسترهای تخم‌مرغ و سرب‌ها را در این گروه تفکیک به وجود آورد (جدول ۱، تصویر ۴).

- بسترهای روغنی

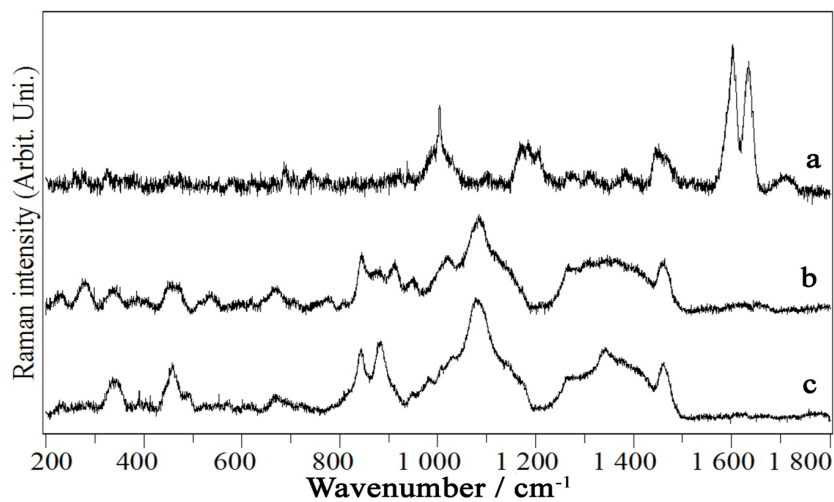
نمونه‌های روغن هم در شکل خالص و هم همراه با رنگدانه دارای طیف بودند. اگرچه برخی از نوارهای رامان ذکر شده در بررسی پیشین (Daher et al., 2013) در نمونه‌های فعلی به دست نیامد، نوارهای به دست آمده در محدوده مربوط به روغن‌ها قرار داشت و همچنین طیف‌های به دست آمده با طیف روغن بزرک آن پژوهش، همخوانی داشت (جدول ۱).

بحث و تحلیل

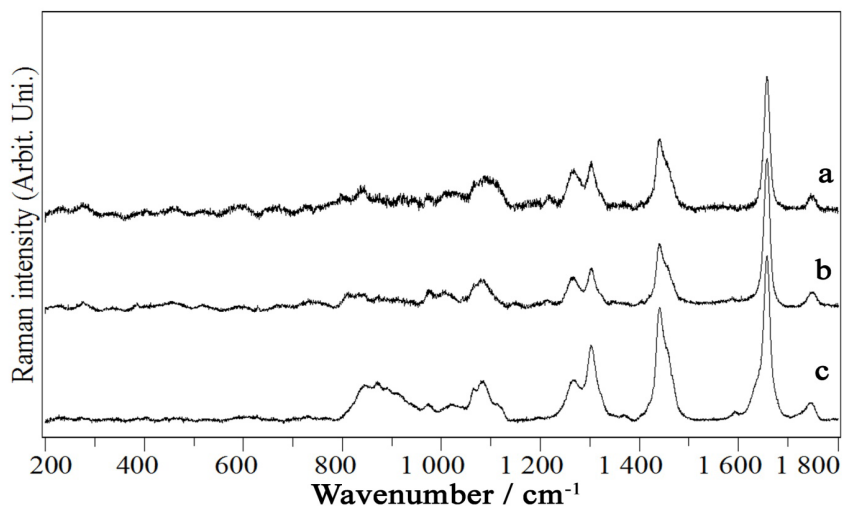
- بسترهای کربوهیدراتی

پیش از این مشخص شد که نبود نشانه‌ای در محدوده 1600 cm^{-1} ، نشان از صمغ دارد (Vandenabeele et al., 2000). در بررسی حاضر نیز پیوندهای C-O و C-C در محدوده 800 تا 1000 cm^{-1} ظاهر شدند. ظاهر شدن این پیوندها که در طیف FTIR این بسترها نیز نمود می‌یابد (کریمی و وطنخواه، ۱۳۹۳)، نشان‌دهنده زنجیره‌های بلند قندها در این ترکیبات است.

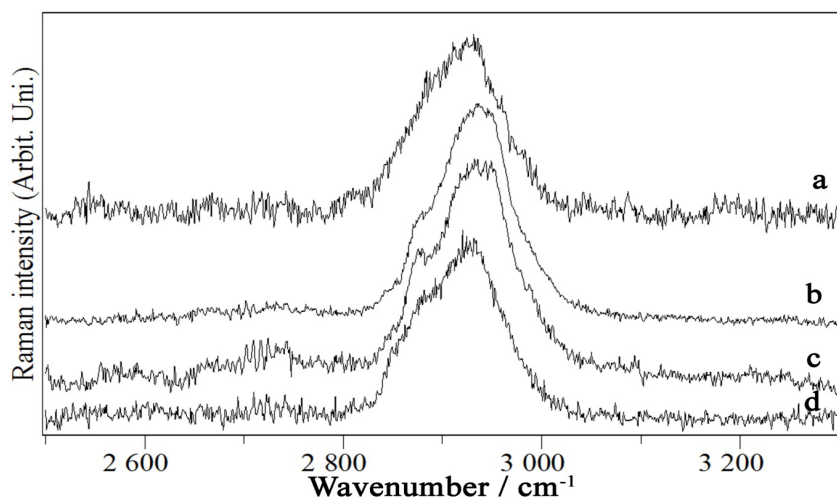
یک نکته خاص درباره نتایج به دست آمده از این بررسی، تفاوت طیف انزروت با دیگر نمونه‌ها بود که در محدوده 1600



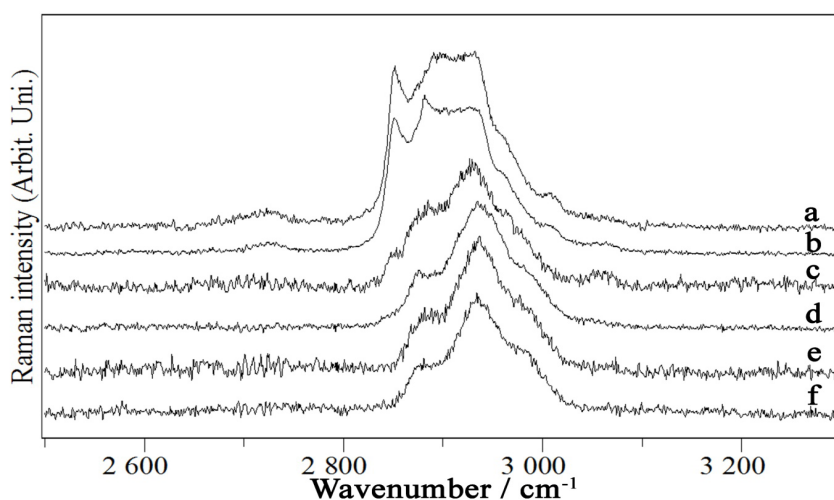
تصویر ۱. طیف میکرورامان نمونه‌های شاهد بست‌های کربوهیدرات: (a) انزروت (b) صمغ درختی و (c) صمغ عربی (نگارندگان)



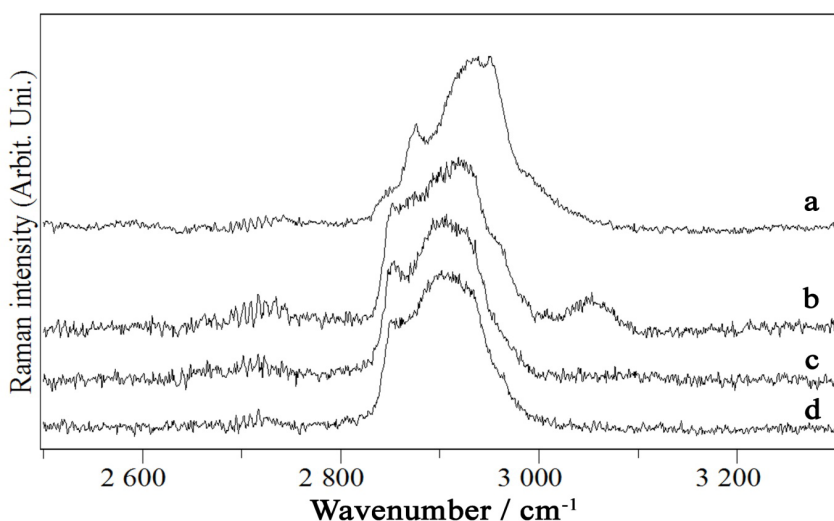
تصویر ۲. طیف میکرورامان نمونه‌های شاهد بست روغنی: (a) روغن کتان (b) روغن کنجد و (c) روغن بزرک (نگارندگان)



تصویر ۳. طیف میکرورامان نمونه‌های شاهد بست‌های کربوهیدرات با سرنج: (a) صمغ درختی (b) انزروت (c) صمغ عربی و (d) کتیرا (نگارندگان)



تصویر ۴. طیف میکرورامان نمونه‌های شاهد بست پروتئینی با سرنج: (a) زرده تخم‌مرغ (b) سفیده تخم‌مرغ (c) مخلوط زرده و سفیده (d) سریشم ماهی (e) سریشم چهارپایان و (f) سریشم خرگوش (نگارندگان)



تصویر ۵. طیف میکرورامان نمونه‌های شاهد بست روغنی با سرنج: روغن‌های (a) گردو (b) بزرک (c) کتان و (d) کنجد (نگارندگان)

طبقه‌بندی می‌شود (تکاور و محمدی، ۱۳۸۷). در بررسی حاضر نوارهای رامان آن بیشتر با رزین‌ها مشابهت داشت. براساس پژوهش پیشین، بر نمونه‌های رنگدانه همراه با بست طیف رامان کلیه صمغ‌ها در ناحیه 2830 تا 2860 cm^{-1} دارای نواری به نشانه CH_2 کششی و در ناحیه 2880 تا 2900 cm^{-1} دارای نواری به نشانه CH_3 کششی و در ناحیه 2960 تا 2980 cm^{-1} دارای نواری به نشانه CH_3 کششی نامتقارن است (Daher et al., 2013). در بررسی حاضر کثیرا در ناحیه 2830 تا 2860 cm^{-1} نواری نداشت ولی تمام بست‌های کربوهیدرات در 2880 cm^{-1} نوار داشتند.

تا 1800 cm^{-1} دارای نوار رامان است (تصویر a۱). مشابه این نوار در رزین‌های طبیعی دیده شده که به پیوند $\text{C}=\text{C}$ نسبت داده می‌شود (Vandenabeele et al., 2000). این طیف تأییدکننده ترکیبات رزینی موجود در انزروت است همچنین طیف انزروت در نزدیکی عدد موجی 1000 cm^{-1} ، دارای قله تیزی است که مشابه آن پیش از این (Ibid) در بست‌های پروتئینی به نشانه حلقه آروماتیک دیده شده است. این نوار رامانی در رزین‌های طبیعی مانند رزین ینزوین نیز مشاهده می‌شود (Edwards et al., 1996). البته انزروت از لحاظ گیاه‌شناسی صمغ نیست و در دسته شیرابه‌های قندی (مان‌ها)

جدول ۱. نوارهای رامان نمونه‌های شاهد بست‌های کربوهیدرات و روغن در نتایج آزمون فعلی و نتایج موجود قبلی

منابع**	نوارهای رامان (cm ⁻¹)			نمونه‌ها*											
				شکل											
	۱	۲	۳	۱c, ۳c	۱b, ۳a	۲d	۱a, ۳b	۴e	۴d	۴f	۴a	۴b	۴c	۲c, ۵b	۲b, ۵d
			*	۳۰۶۰	*							*	*	*	
			*	۳۰۰۷	*						*	*	*		
			*	۲۹۹۷									*		*
			*	۲۹۸۳			*	*	*	*					
			*	۲۹۶۵					*	*	*	*		*	*
			*	۲۹۳۰	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
			*	۲۹۲۰										*	
			*	۲۹۰۰										*	
			*	۲۸۹۰						*				*	
			*	۲۸۸۰	*	*	*	*	*	*		*	*	*	
			*	۲۸۷۰										*	
			*	۲۸۵۲							*	*	*	*	*
			*	۲۸۴۴	*	*	*			*	*	*	*	*	*
			*	۲۷۲۴			*			*	*	*	*	*	*
	*			۱۷۶۹	*									*	
	*			۱۷۴۴	*									*	*
			*	۱۷۰۷			*								
	*			۱۶۶۹				*				*			
	*			۱۶۵۶	*									*	*
			*	۱۶۳۴			*								
	*			۱۶۲۷	*	*									
	*			۱۶۰۵	*							*			
			*	۱۵۹۴										*	
			*	۱۵۸۴										*	
	*			۱۵۴۹	*	*						*			
	*			۱۵۱۹	*							*			
			*	۱۴۷۳			*								
	*			۱۴۶۱	*	*	*					*			
	*			۱۴۵۳	*	*		*							
			*	۱۴۴۴			*								
	*			۱۴۳۹	*									*	*
	*			۱۴۱۷	*			*							
	*			۱۴۰۵	*					*					
			*	۱۳۸۰			*							*	
			*	۱۳۶۷		*	*								
	*			۱۳۵۲	*		*								
	*			۱۳۴۰	*		*					*			

ادامه جدول ۱. نوارهای رامان نمونه‌های شاهد بست‌های کربوهیدرات و روغن در نتایج آزمون فعلی و نتایج موجود قبلی

منابع ^{۰۰}				نوارهای رامان (cm ^{-۱})	نمونه‌ها ^۰																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				
	۱	۲	۳		شکل																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				
					۱c, ۲c	۱b, ۲a	۲d	۱a, ۲b	۴e	۴d	۴f	۴a	۴b	۴c																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											
				۱۳۱۶																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					

ادامه جدول ۱. نوارهای رامان نمونه‌های شاهد بست‌های کربوهیدرات و روغن در نتایج آزمون فعلی و نتایج موجود قبلی

منابع ^{۱،۲}	نوارهای رامان (cm ⁻¹)	نمونه‌ها ^۳									
		شکل									
		۱c, 3c	1b, 2a	2d	1a, 2b	4e	4d	4f	4a	4b	4c
۱	۷۵۷	*								*	
۲	۷۳۶				*						
۳	۷۲۷	*									
	۷۱۴	*				*					
	۷۰۹	*	*	*							
	۶۹۹	*						*			
	۶۸۷		*								*
	۶۶۷	*	*								*
	۶۵۸		*	*							
	۶۴۳	*				*			*		
	۶۱۸	*				*			*		
	۶۰۶	*	*								
	۶۰۱	*								*	
	۵۵۲	*	*								
	۵۴۲	*								*	
	۵۳۱	*	*			*					
	۵۱۷	*							*		
	۴۹۰	*									
	۴۸۱	*	*								*
	۴۷۰	*	*								
	۴۵۵	*	*								
	۴۵۰	*	*						*		
	۴۳۸	*		*							
	۴۲۷	*								*	
	۴۲۲	*				*					
	۴۱۵	*						*			
	۴۰۴	*	*			*					
	۳۷۹	*	*								
	۳۵۷	*	*								
	۳۵۰	*	*								
	۳۴۰	*	*								*
	۳۲۴	*		*							
	۲۹۴	*								*	
	۲۷۷	*	*			*					
	۲۵۸	*	*								
	۲۳۶	*	*								
	۲۲۷	*									*
	۲۱۵	*									

شماره ۱: (Vandenabeele et al., 2000)، شماره ۲: (Daher et al., 2013) و شماره ۳: بررسی حاضر



- بسترهای پروتئینی

در نمونه‌های مخلوط با رنگدانه، طیف رامان به خوبی بین دسته‌بست‌های تخم‌مرغ و سریش‌ها در این گروه تفکیک به وجود آورد (تصویر ۴). تمامی سریش‌ها در ناحیه 2920 cm^{-1} تا 2940 cm^{-1} دارای نواری به نشانه CH_2 کششی نامتقارن، در ناحیه 2960 cm^{-1} تا 2980 cm^{-1} دارای نواری به نشانه CH_3 کششی نامتقارن، در ناحیه 2980 cm^{-1} تا 3000 cm^{-1} دارای نواری به نشانه پیوند C-H در سیکلوآلکان‌ها و در ناحیه 3060 cm^{-1} تا 3090 cm^{-1} دارای نواری به نشانه CH در مولکول‌های آروماتیک یا گروه وینیل هستند (Daher et al., 2013). تقریباً تمام این نوارها، به جز نوارهای مربوط به ناحیه 3060 cm^{-1} تا 3090 cm^{-1} ، در مطالعه حاضر به دست آمد (جدول ۱). نکته دیگر، تفاوت بارز نمونه‌های بستر تخم‌مرغی بود که نوارهای رامان مربوط به پروتئین و روغن را هم‌زمان ظاهر کردند. روغن‌ها در ناحیه 2830 cm^{-1} تا 2860 cm^{-1} دارای نواری به نشانه CH_2 کششی، در ناحیه 2880 cm^{-1} تا 2900 cm^{-1} دارای نواری به نشانه CH_3 کششی متقارن و در ناحیه 2960 cm^{-1} تا 2980 cm^{-1} دارای نواری به نشانه CH_3 کششی نامتقارن هستند (Ibid). زرده و سفیده تخم‌مرغ نوارهای مربوط به هر سه ناحیه را ظاهر می‌کردند. نوارهای مربوط به آمیدها در بسترهای پروتئینی که در نزدیکی 1000 cm^{-1} ظاهر می‌شوند (Vandenabeele et al., 2000)، در زرده تخم‌مرغ نمونه

حاضر دیده شد. حلقه آروماتیک بین 1600 cm^{-1} تا 1800 cm^{-1} ظاهر می‌شود اما در محدوده بررسی حاضر دیده نشد.

- بسترهای روغنی

وجود نوار رامان در محدوده 1600 cm^{-1} تا 1800 cm^{-1} ، نشان از وجود روغن دارد که به پیوند $\text{C}=\text{C}$ نسبت داده می‌شود. همچنین در نزدیکی 1800 cm^{-1} نوارهای مربوط به $\text{C}=\text{O}$ ظاهر شده است. در محدوده بین 1400 cm^{-1} تا 1500 cm^{-1} و 1200 cm^{-1} تا 1400 cm^{-1} نیز نوار مربوط به گروه عاملی CH_2 ظاهر شده است. طیف‌های به‌دست‌آمده از تمام روغن‌ها با یکدیگر هم‌خوانی دارند و البته از نمونه‌های پلی‌ساکارید کاملاً جدا هستند. براساس پژوهش‌های پیشین، تمامی روغن‌ها در ناحیه 2830 cm^{-1} تا 2860 cm^{-1} دارای نواری به نشانه CH_2 کششی، در ناحیه 2880 cm^{-1} تا 2900 cm^{-1} دارای نواری به نشانه CH_3 کششی متقارن و در ناحیه 2960 cm^{-1} تا 2980 cm^{-1} دارای نواری به نشانه CH_3 کششی نامتقارن هستند. اگرچه برخی از نوارهای رامان یادشده در بررسی داهر و همکاران (۲۰۱۳) در نمونه‌های این بررسی به دست نیامد، نوارهای به‌دست‌آمده در محدوده مربوط به روغن‌ها قرار داشت. همچنین نوارهای رامان به‌دست‌آمده با طیف روغن بزرک آن پژوهش، هم‌خوانی داشتند (جدول ۱).

نتیجه‌گیری

در روش میکرورامان برای تحلیل نتایج نیازمند مقایسه پیک‌های شاهد با یکدیگر و تحلیل محل قرارگیری پیوندهاست. از این جهت، روش یادشده تفاوتی با دیگر روش‌های طیف‌بینی ارتعاشی ندارد. از لحاظ آسیب‌نرساندن به نمونه و توان آزمون غیرتخریبی رنگ، روش میکرورامان بر دیگر روش‌ها برتری دارد. اگرچه در بیشتر بررسی‌های قبلی با این روش به آزمون رنگدانه‌ها پرداخته شده است. یک بررسی ذکرشده در پیشینه و این مقاله نشان می‌دهد روش میکرورامان در تفکیک طیف بستر از رنگدانه نیز کارآمد است. هرچند برای بررسی غیرتخریبی باید در ناحیه‌ای، طیف میکرورامان نمونه مشاهده شود که رنگدانه فلورسانس و نواری نداشته باشد. براساس تجربیات به‌دست‌آمده در مقاله پیش‌رو، ناحیه 2500 cm^{-1} تا 3300 cm^{-1} بهترین ناحیه برای بررسی طیف رنگدانه همراه با بستر است.

طیف‌های ارائه‌شده از انزروت برای نخستین بار در این مقاله مطرح گردید و نشان دادند که صمغ انزروت از ویژگی دوگانه صمغ و رزینی برخوردار است. در بررسی دیگر نمونه‌ها نیز تشابه طیف رامان زرده تخم‌مرغ با نمونه‌های روغنی در بسیاری از بخش‌ها تأیید شد. از طیف‌ها و اعداد موجی بیان‌شده در این مقاله می‌تواند به عنوان قدم نخست و مرجعی برای شناسایی‌های بعدی نمونه‌های ایرانی به این روش استفاده کرد. البته برای کاربرد این روش درباره آثار هنری-تاریخی، باید نمونه‌های تاریخی واقعی را با این روش بررسی نمود و اشکالات احتمالی را به مرور برطرف ساخت. همچنین در صورت وجود منابع لیزر متفاوت، امکان دستیابی به نتایج متفاوت وجود دارد.

1. Micro-Raman

۲. برای آگاهی بیشتر در این زمینه مراجعه شود به: (Ernst, 2010).
 ۳. برای مثال نک: (Clark and Gibbs, 1998)، (Muralha et al., 2012)، و (Ernst, 2010).
 ۴. این بررسی‌ها در گروه فیزیک و علوم زمین دانشگاه فرارای ایتالیا انجام شده است.
 ۵. در برخی منابع فارسی منشأ این صمغ را درخت اقلایا دانسته‌اند. برای آگاهی بیشتر در این زمینه مراجعه شود به: پاکباز، رویین (۱۳۸۵). راهنمای مواد و اسلوب‌ها در طراحی و نقاشی، تهران: فرهنگ معاصر، ۵۲.
- اما طبق نام‌گذاری‌های گیاه‌شناسی، اقلایا در فارسی به دو نوع درخت گفته می‌شود: گیاهی با نام علمی Albizia Lebbeck که به آن شب خسب یا گل ابریشم نیز گفته می‌شود. این گیاه به عنوان درختچه زینتی در پارک‌ها و به صورت بومی در مناطقی چون جنگل‌های شمال ایران می‌روید. گیاه دیگر Robinia pseudoacacia یا اقلایای کاذب است که گل‌های سفید معطر دارد (مصاحب، دایره‌المعارف فارسی، ذیل اقلایا) در این متن، آکاسیا برای جداساختن اقلایا از Acacia آورده شده است.
6. Mimosaceae
 7. Acacia senegal, Acacia seyal, and Acacia polyacantha
 8. prunus
 9. Proteoglycan
 10. Glycoprotein
 11. Lecithin
 12. Linume usitatissimum
 13. Linaceae

۱۴. برای برای آگاهی بیشتر در این زمینه مراجعه شود به:

- Purinton, N. & Watters, M. (1991). A Study of materials used by medieval Persian painters. **Journal of American Institute for Conservation**, 30, 2125-44.
- Burgio, L., Clark, R.J.H., Muralha, V.S.F., Stanley, T. (2008). Pigment analysis by Raman microscopy of the nonfigurative illumination in 16th- to 18th-century Islamic manuscripts. **Journal of Raman Spectroscopy** 39, 1482-93.
- Hayez, V., Denoe, S., Genadry, Z. and Gilbert, B. (2004). Identification of pigments on a 16th century Persian manuscript by micro-Raman spectroscopy. **J. Raman Spectrosc**, 35, 781-785.
- Bruni, S., Cariati, F., Casadio, F., Guglielmi, V. (2001). Micro-Raman identification of the palette of a precious XV century illuminated Persian codex. **Journal of Cultural Heritage**, 4, 291-6.
- FitzHugh, E.W. (1988). Appendix 9: Study of pigments on selected paintings from the Vever collection. In **An annotated and illustrated checklist of the Vever collection**, Lowry G. D. and Beach M. C. (ed), Seattle: University of Washington Press, Arthur M. Sackler Gallery, Smithsonian Institution, pp. 425-32.

منابع و مآخذ

- تکاور، سهیلا و محمدی، محمود (۱۳۸۷). عوامل مولد و ساز و کار تولید شیرابه‌های قندی (مان) در ایران، فصلنامه گیاهان دارویی، (۴)، ۳۲-۲۸.
- خواجه‌پور، محمدرضا (۱۳۸۹). گیاهان صنعتی، اصفهان: جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان.
- زرگری، علی (۱۳۷۱). گیاهان دارویی، ج ۲. تهران: دانشگاه تهران.
- کریمی، امیرحسین و حسینی، مهدی (۱۳۹۱). انواع بست رنگ در متون تاریخی فنی نقاشی و خوشنویسی ایران، نامه هنرهای تجسمی و کاربردی، (۱۰)، ۶۳-۸۰.
- کریمی، امیرحسین (۱۳۹۲). روش‌شناسی تشخیص بست در دیوارنگاری ایرانی (با تأکید بر بکارگیری متون فنی کهن و روش‌های غیرتخریبی)، رساله دکتری رشته مرمت اشیای تاریخی فرهنگی، اصفهان: دانشگاه هنر.
- کریمی، امیرحسین و وطنخواه، غلامرضا (۱۳۹۳). شناخت بست‌رنگ در نقاشی‌های تاریخی ایران به روش ATR-FTIR، علوم و فناوری رنگ، سال هفتم، (۱)، ۳۶-۲۷.
- مظفریان، ولی‌الله (۱۳۷۷). فرهنگ نام‌های گیاهان ایران، تهران: فرهنگ معاصر.
- _____ (۱۳۸۳). درختان و درختچه‌های ایران، تهران: فرهنگ معاصر.



- Clark, R.J., & Gibbs, P.J.(1998). Analysis of 16th Century Qazwini Manuscripts by Raman Microscopy and Remote Laser Raman Microscopy. **J. Archaeol. Sci.**, Vol.25, :621–629
- Daher, C., Bellot-Gurlet, L., Le Ho, A.S., Paris, C., Regert, M. (2013). Advanced discriminating criteria for natural organic substances of Cultural Heritage interest: Spectral decomposition and multivariate analyses of FT-Raman and FT-IR signatures. **Talanta**. Vol.115:540–547
- Eastaugh, N., Walsh, V., Chaplin, T. & Siddall, R.(2004). **Pigment Compendium: a Dictionary of Historical Pigments**. Elsevier and Butterworth-Heinemann. Amsterdam.
- Edwards, H.G.M., Farwell, D.W., Daffner, L. (1996). Fourier-transform Raman spectroscopic study of natural waxes and resins. I, **Spectrochim. Acta A**, Vol. 52: 1639-1648.
- Edwards, H.G.M., Falk, M.J., Sibley, M.G., Alvarez-Benedi, J., Rull, F. (1998) FT-Raman spectroscopy of gums of technological significance, **Spectrochim. Acta Part A**, Vol.54, 903–920.
- Edwards, H. G. M.& Ali, E. M. A.(2011) Raman spectroscopy of archaeological and ancient resins: Problems with database construction for applications in conservation and historical provenancing, **Spectrochim. Acta. Part A**, Vol.80:49–54
- Elleuch M., Besbes S., Roiseux O., Blecker C. & Attia H. (2007), Quality characteristics of sesame seeds and by-products. **Food Chemistry**, Vol 103(2): 641–650
- Ernst, R. R.(2010). In situ Raman microscopy applied to large Central Asian paintings. **J. Raman Spectrosc.** Vol.41:275–284.
- Hakemi Vala, M., Asgarpanah J., Hedayati M. H., Shirali J. & Bagheri Bejestani F. (2011). Antibacterial and cytotoxic activity of *Eremurus persicus* (Jaub and Spach) Boiss. **Afr. J. Microbiol. Res.**, Vol. 5 (16):2349-2352.
- Harrison, S. Kaml M., I., Prokoratova V., Mazanek M.& Kenndler E.(2005). Animal glues in mixtures of natural binding media used in artistic and historic objects: identification by capillary zone electrophoresis. **Anal. Bioanal. Chem.**, Vol.382: 1520–1526.
- Higgitt, C., Spring, M. & Saunders, D. (2003). Pigment-medium Interactions in Oil Paint Films Containing Red Lead or Lead Tin Yellow. **National Gallery Technical Bulletin**, Vol.24; 75–95.
- Hooper, D. (1937). **Useful Plants and Drugs of Iran and Iraq**. Chicago: Field Museum of natural history.
- Muralha, V.S.F., Burgio L. & Clark R. J. H.(2012), Raman spectroscopy analysis of pigments on 16–17th c. Persian manuscripts. **Spectrochi. a Acta A**. Vol.92, :21– 28.
- Newman, R. (1998). Tempera and other nondrying- oil media In: **Painted Wood: History and Conservation**, V. Dorge and F. Carey Howlett (eds.), Los Angeles, the Getty conservation institute.
- Nussinovitch, A.(2010). **Plant Gum Exudates of the World**. Boca Raton: CRC Press.Taylor & Francis Group.
- Ormsby, B. A., Townsend J. H., Singer B. W.& Dean J. R.(2005). British Watercolour Cakes from the Eighteenth to the Early Twentieth Century. **Stud Conserva.**, Vol. 50, No. 1:45-66.
- Pitthard V., Griesser M., Stanek S. & Bayerova T.(2006), Study of Complex Organic Binding Media Systems on Artworks Applying GC-MS Analysis: Selected Examples from the Kunsthistorisches Museum, Vienna. **Macromol. Symp.**, Vol. 238:37–45.
- Safari M., & Alizadeh H.(2007), Oil composition of iranian major nuts. **J. Agric. Sci. Technol**, 9: 251-256.
- Smith, G. D.& Clark, R. J.H.(2004). Raman microscopy in archaeological science. **J.Archaeol.**



Sci., 31 :1137–1160.

- Vandenabeele P, Wehling B., Moens L., Edwards H., De Reu M.& Van Hooydonk G. (2000). Analysis with micro-Raman spectroscopy of natural organic binding media and varnishes used in art, **Analytica Chimica Acta**. Vol.407:261–274.
- Vandenabeele, P., Ortega-Avilès, M., Castelleros, D.T., Moens, L. (2007). Raman spectroscopic analysis of Mexican natural artists' materials. **Spectrochim. Acta A**, Vol.68: 1085–1088
- Von Endt, D. W.& Baker, M. T.(1991). The chemistry of filled animal glue systems. **In: Gilded Wood: Conservation and History** D. Bigelow et al. (eds.), Sound View Press. 155–162.



Micro-Raman Spectroscopy for Non-Invasive Characterization of Binding Medium Used in Persian paintings

Amirhossein Karimy * Parviz Holakooei**

Abstract

Micro-Raman spectroscopy is one of the methods for characterizing organic mediums. The present paper aims to examine the feasibility of micro-Raman spectroscopy for identifying binding mediums used in Persian historical paintings. To do so, samples were prepared based on previous studies and the index of most popular Persian binding mediums. In the first level, three groups of pure binding mediums (5 carbohydrates, 5 proteins and 4 drying oils) and, then, all these binding mediums mixed with red lead were analyzed via micro-Raman spectroscopy. Samples were divided into three groups of carbohydrates, proteins and drying oils, and were studied in the 800-1800 cm^{-1} region for pure binding mediums and the 2500-3300 cm^{-1} region for binding mediums with pigments. Results of this research show that micro-Raman spectroscopy can be more efficient in the 2500-3500 cm^{-1} region as most of the pigments exhibit no Raman signal in this region. Moreover, the Raman spectrum of sarcocolla gum is provided in this article for the first time.

2

Keywords: Persian painting, binding medium, micro-Raman spectroscopy

* Faculty Member, Faculty of Restoration, Art University of Isfahan

** Faculty Member, Faculty of Restoration, Art University of Isfahan