

Tabriz Islamic Art University  
1999

DOI: 10.29252/jra.3.2.31

URL: <http://jra-tabriziau.ir/>

Original Paper

## Identification of the Stain Structure Caused by Hand Contact on Historical Papers of the Pebdeni Museum of Old Manuscripts, Iran

**Mehrnaz Azadi Boyaghchi<sup>1</sup>, Ali Nemati Babaylou<sup>\*2</sup>, Azita Mosavi Majd<sup>3</sup>**<sup>1</sup>Assistant Professor, Faculty of Conservation, Art University of Isfahan, Isfahan, IRAN<sup>2</sup>Assistant Professor, Faculty of Applied Arts, Tabriz Islamic Art University, Tabriz, IRAN<sup>3</sup>M.A in Conservation of Cultural Properties, Faculty of Conservation, Art University of Isfahan, Isfahan, IRAN

Received: 23/10/2017

Accepted: 23/12/2017

### Abstract

The stains caused by hand contact on books are one of the problems in conservation of historical papers during the cleaning process. These stains are usually resistant and not easily soluble in solvents. Accordingly, it is necessary to know their structure in order to select the appropriate solvent and cleaning method. The aim of this article is to study the structure of stains caused by hand contact in historical papers. These stains are referred to as greasy stains in some texts, and many of them are old, and their abundance in some cases indicates the amount of object using. So, this article tries to answer the question of what is the chemical structure of the hand-caused stains on historical papers. For this purpose, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) was used to identify the structure of the stains in 20 samples of paper and paper works of Dariush Pebdeni collection in Foulad Shahr- Iran. Before the analysis, sizing material was identified by the classic methods and analysis carried out on the samples with the starch sizing. The results of this study showed that the structure of the stain is composed of sulfur proteins and does not have a fatty structure. The presence of absorption bands associated with NH and CN and the absence of carbonyl bands associated with carboxylic acids and esters shows that stains have proteinous structure and they are non-fatty stains. The absorption bands of the 700-900  $\text{cm}^{-1}$  region can be attributed to out of plan bending N-H, which is combined in amide and amine samples. The strong bands at 1032  $\text{cm}^{-1}$  and 1222  $\text{cm}^{-1}$  can be due to C-N stretching in aliphatic amines. Also, skeletal vibrations of cycloalkanes can also produce a medium to strong adsorption band in the 1030  $\text{cm}^{-1}$  region. The absorption band of the 1363  $\text{cm}^{-1}$  in these samples is also due to N-O nitro in amines and amides, and the absorption band of the 1114  $\text{cm}^{-1}$  region is probably caused by C-O. Absorption bands related to NH and CN, which is seen in the structure of amides and amines, and two specific absorption bands belonging to sulfur compounds (470  $\text{cm}^{-1}$  resulting from S-S and 2518  $\text{cm}^{-1}$  related to S-H) can indicate the protein's stains. Sulfuric amino acids in proteins include cysteine, cystine and methionine. The cysteine loses its hydrogen and, by forming a bond between the two sulfur atoms in the structure of the proteins, conjuncts the polypeptide chains. The presence of peptide bonds in the stain can be demonstrated by a C-N-C related absorption bands in the range of 1160  $\text{cm}^{-1}$  and 1222  $\text{cm}^{-1}$ . Also it should be noted that the presence of adsorption bands related to OH stretching in 3440  $\text{cm}^{-1}$  could indicate the oxidation of the product, which could justify the resistance of stains to conventional organic solvents. This absorption band that is

\* Corresponding author: [a.n.babaylou@tabriziau.ac.ir](mailto:a.n.babaylou@tabriziau.ac.ir)

usually strong and broad, is observed in all samples and has overlapping with a stretching NH attraction of about  $3300\text{ cm}^{-1}$ . Accordingly, a comparative study of the Fourier Transformation Infrared Spectroscopy results of historical samples with animal proteins indicates the similarity of the spectrum of spots with the spectrum of animal glue and gelatin.

**Keywords:** Stain, Historical Paper, Pebdeni Collection, FTIR, Sulfur Proteins.





## شناسایی ساختار چرکی ناشی از تماس دست در کاغذهای تاریخی موزه نسخ قدیمی پبدنی

مهرناز آزادی بویاغچی<sup>۱</sup>، علی نعمتی بابایلو<sup>۲\*</sup>، آریتا موسوی مجد<sup>۳</sup>

۱. استادیار، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران

۲. استادیار، دانشکده هنرهای کاربردی، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، تبریز، ایران

۳. دانش‌آموخته کارشناسی ارشد مرمت اشیاء فرهنگی، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۰/۲

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۸/۱

### چکیده

وجود لکه‌های ناشی از تماس دست در اثر تورق کتب تاریخی یکی از مشکلات حفظ و مرمت کاغذهای تاریخی طی فرایند تمیزکاری است. این لکه‌ها معمولاً مقاوم بوده و به راحتی در حلال‌های معمول حل نمی‌شوند. بر همین اساس شناخت ساختار آن‌ها به منظور انتخاب مواد زداینده مناسب لازم و ضروری است. هدف این مقاله بررسی و مطالعه ساختار لکه‌های ناشی از اثر دست در کاغذهای تاریخی است. این لکه‌ها با عنوان لکه‌های چرب در برخی متون معرفی شده‌اند و بسیاری از آن‌ها قدمت زیادی داشته و حجم آن در برخی موارد نشانگر میزان استفاده از اثر است. بر این اساس این مقاله در پی پاسخ به این سؤال است که ساختار شیمیایی لکه‌های ناشی از تماس دست در کاغذهای تاریخی چیست؟ بدین منظور از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه برای شناسایی ساختار لکه‌ها در ۲۰ نمونه از آثار کاغذی چاپی و خطی با آهار نشاسته از مجموعه داربوش پبدنی در فولادشهر اصفهان استفاده شد. نتایج بررسی نشان داد که ساختار لکه‌ها متشکل از پروتئین‌های گوگرددار بوده و فاقد ساختار چرب است. بر این اساس بررسی تطبیقی نتایج حاصل از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه نمونه‌های تاریخی با پروتئین‌های حیوانی نشان‌دهنده شباهت طیف لکه‌ها با طیف سریشم و ژلاتین است.

**واژگان کلیدی:** لکه، کاغذ تاریخی، مجموعه پبدنی، FTIR، پروتئین گوگرددار.

\* مسئول مکاتبات: تبریز، بلوار آزادی، میدان حکیم نظامی، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، دانشکده هنرهای کاربردی، کد پستی: ۵۱۶۴۷۳۶۹۳۱.

پست الکترونیکی: [a.n.babaylou@tabriziau.ac.ir](mailto:a.n.babaylou@tabriziau.ac.ir)

© حق نشر متعلق به نویسنده(گان) است و نویسنده تحت مجوز Creative Commons Attribution License به مجله اجازه می‌دهد مقاله چاپ شده را با دیگران به اشتراک بگذارد منوط بر اینکه حقوق مؤلف اثر حفظ و به انتشار اولیه مقاله در این مجله اشاره شود.

## ۱. مقدمه

یکی از مشکلات حفظ و مرمت نسخ کهن، اعم از خطی و چاپی، تمیزکاری چرکی های ناشی از تورق اثر است که به دلیل استفاده طولانی مدت و تماس با آلودگی های دست وجود می آید. در برخی منابع قدیمی به تمیز کردن چربی ناشی از دست در نگاره ها و کاغذها اشاره شده است [1] و عموماً این نوع چرکی هم در بین حفاظت‌گران آثار تاریخی و فرهنگی به عنوان چربی ناشی از تورق و چرکی چرب شناخته می‌شود [2]. به همین دلیل از مواد مختلف شیمیایی نیز برای تمیز کردن این نوع چرکی‌ها استفاده می‌شود. این مواد یا به صورت کامل این لکه‌ها را نمی‌زدایند و یا سطح کاغذ را تخریب نموده و موجب خشکی و شکنندگی در آن می‌شوند. همچنین برخی از این مواد به دلیل میزان بالای سمیت‌شان ممکن است به مرمتگر آسیب برسانند. به همین دلیل جهت انتخاب مواد زداینده این لکه‌ها، شناخت ساختار آن‌ها ضروری می‌نماید. از سویی حفاظتگر بایستی استحکام اسناد کاغذی را در برابر نوع روش درمانی تعیین شده در نظر بگیرد. به طور معمول لکه‌ها در داخل الیاف کاغذ نفوذ کرده و به آسانی نمی‌توان آن‌ها را پاک کرد [3]. بر این اساس این مقاله باهدف شناخت ساختاری لکه در جهت کمک به حفاظت‌گران آثار کاغذی در پی پاسخگویی به این سؤال است که ساختار شیمیایی لکه ناشی از تماس دست در آثار کاغذی چیست؟

این لکه‌ها ممکن است به صورت عمدی ایجاد شده و یا طی زمان به دلیل کاربرد اثر بر سطح آن نشسته باشند. به همین دلیل میزان اهمیت وجودی آن‌ها متفاوت است. استکمن روش‌های شیمیایی تمیزکاری انواع لکه‌ها و مواد مورد استفاده در این روش‌ها را مورد مقایسه و بحث قرار داده است [4].

در برخی منابع موادی برای زدودن لکه‌های روغنی اکسیدشده و قیری معرفی شده است [5,6] اما از ورود به بحث ساختار لکه‌ها خودداری شده است. کاپیانی به طبقه‌بندی انواع لکه‌ها جهت بحث در مورد استفاده از لیزر Nd:Yag با طول موج ۵۳۲ nm برای پاکسازی لکه‌های موجود بر کاغذهای تاریخی پرداخته است [2]. دلیری و همکارانش جهت بررسی لکه‌ها از روش‌های آنالیز دستگاهی SEM, ATR و PIXE بهره گرفته‌اند [7]. بهلولی

و قدرتی به بررسی انواع لکه‌های موجود بر روی کاغذ، پارچه، فرش و سایر لوازم خانگی پرداخته و تا حد امکان حلال‌هایی را که می‌تواند در از بین بردن و یا کم‌رنگ نمودن لکه تأثیر داشته باشد را ذکر نموده‌اند [8]. در منابع کهن، صادقی بیگ / فئسار به استفاده از صمغ و آب گیاه انزروت به عنوان تمیزکننده چربی ناشی از دست روی کاغذ اشاره کرده است [1]. ساختار لکه‌های Foxing در کاغذ و مواد گرافیکی و به ویژه در آثار قرون هیجده و نوزده با استفاده از روش‌های مختلفی همچون FTIR، XRF، LIBS مورد بررسی قرار گرفته [9-11] و روش حذف آن‌ها با لیزر مورد ارزیابی قرار گرفته است [12,13]. بلوهر و همکارانش به ارزیابی استفاده از آنزیم لیباز در حذف لکه‌های روغن‌های خشکانه بر روی کاغذ پرداخته‌اند [14]. نیلغاز و همکارانش اشکال مختلف تشکیل لکه قهوه را بر روی کاغذ و نحوه جذب و توزیع آن را مورد بحث و بررسی قرار داده‌اند [15]. شپانوفسکا و همکارانش به تحلیل ساختار و ریخت‌شناسی لکه‌های ناشی از قارچ بر روی کاغذ با استفاده از روش‌های میکروسکوپی پرداخته‌اند و روش‌های زدایش آن‌ها را مورد آزمون قرار داده‌اند [16-18]. بررسی منابع علمی نشان می‌دهد که هرچند برخی از انواع مهم لکه‌های روی کاغذ از منظر ریخت‌شناسی و ساختار شیمیایی مورد بررسی قرار گرفته اما تاکنون به تحلیل ساختاری لکه‌های ناشی از تماس دست به عنوان یکی از انواع لکه‌های مقاوم در برابر تمیزکاری پرداخته نشده است. این لکه‌ها به طور معمول در گوشه پایین صفحات کتاب به صورت لکه‌های تیره رنگ ظاهر می‌شوند و عمدتاً علت آن تورق کتاب با انگشت آلوده به بزاق دهان است. با توجه به اینکه انواعی از مواد پلی ساکاریدی، پروتئینی و ترپنوییدی به عنوان آهار در کاغذها مورد استفاده قرار می‌گرفت، و هرکدام از این مواد شاخصه‌های متفاوتی را در طیف مادون قرمز تبدیل فوریه از خود نشان می‌دهند، ضرورت دارد تا پیش از بررسی ساختار لکه، آهار مورد استفاده در کاغذ شناسایی شود.

## ۲. روش تحقیق

### ۲-۱. مواد

نمونه‌های تاریخی: برای شناسایی لکه، از لکه‌های ناشی

از اثر دست بر سطح ۲۰ نمونه از کاغذهای تاریخی و داریوش پیدنی، به وسیله تیغ بیستوری نمونه برداری شد. مطالعاتی متعلق به موزه خصوصی نسخ خطی آقای مشخصات نمونه‌ها در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱: مشخصات نمونه‌ها  
Table 1: Samples Characteristics

تعداد نمونه Number of Samples	تصویر اثر Illustrations	تاریخ و خوشنویس Date and Calligrapher	موضوع Subject	ردیف No.
1		اواخر قاجار Late Qajar	نصف جز ۲۶ قرآن، چاپی Half of Part (Juz') 26 Of Quran, Lithography	1
1		۱۳۲۱ محرم الحرام Muharram 1321 AH (April 1903)	شعر در وصف عاشورا، خطی Poems about Ashura, Manuscript	2
2		۱۳۲۱ ه.ق. 1321 AH (1903)	مفاتیح الجنان، خطی Mafatih al- Jenan (PrayerBook), Manuscript	3
1		۱۲۹۶ 1296 AH (1878)	زاد المعاد، چاپی Azd al-Maad, Lithography	4



1		<p>قاجار Qajar</p>	<p>قرآن، چاپ سنگی Quran, Lithography</p>	5
1		<p>۱۳۳۳، به خط میرزا محمد نصیر الحسینی شیرازی 1333 AH (1914), Calligrapher: Mohammad Nasir al- Hosaini Shirazi</p>	<p>دیوان فرصت الدوله شیرازی، چاپی Poems of / Forsat al- Dolah Shirazi, Lithography</p>	6
1		<p>اواخر قاجار Late Qajar</p>	<p>قرآن، چاپ سنگی Quran, Lithography</p>	7
2		<p>۱۳۲۱، به خط ملا ابوالقاسم خوانساری 1321 AH (1903), Calligrapher: Molla Abu al- Qasem Khansari</p>	<p>قرآن خطی Quran, Manuscript</p>	8
1		<p>اوایل پهلوی، Early Pahlavi</p>	<p>قرآن چاپ سنگی Quran, Lithography</p>	9

1		احتمالاً قاجار Qajar (Probably)	قرآن، خطی Quran, Manuscript	10
1		اواخر قاجار، Late Qajar	قرآن چاپ سنگی Quran, Lithography	11
1		اوایل پهلوی Early Pahlavi	قرآن چاپی Quran, Lithography	12
1		پهلوی، طاهر خوشنویس Pahlavi, Taher Khoshnevis	قرآن چاپی Quran, Lithography	13
1		۱۲۵۹ محمدحسن بن حسینی 1259 AH (1843), Mohammad Hosain Ibne Hosainali	تاریخ ترکمانیه، خطی Tarik-e Turkamanieh (History of Turkaman), Manuscript	14

1		-	کتاب مذهبی، خطی Religious Book, Manuscript	15
1		۱۲۹۳ 1293 AH (1876)	کتاب مذهبی، خطی Religious Book, Manuscript	16
1		۱۳۰۶ 1306 AH (1888)	کتاب حاشیه‌نویس، خطی Annotated Book	17
1		-	قرآن، خطی Quran, Manuscript	18
1		-	قرآن، خطی Quran, Manuscript	19
1		قاجار Qajar	کتاب مرثیه، چاپی Religious Poems	20



تهیه شد تا در قیاس با طیف لکه، تفاوت‌های ساختاری آن نمایان گردد.

شناسایی آهار نشاسته در جهت انتخاب نمونه‌ها و به روش شیمی کلاسیک انجام شد. بدین ترتیب که ابتدا سطح نمونه در محل بدون لکه با آب مقطر ولرم شستشو داده شده، محلول جمع‌آوری شد. پس از حرارت دادن ملایم آن، یک قطره یدورید به آن اضافه شد. وجود رنگ آبی تیره در محلول نشان‌دهنده حضور نشاسته است [22].

### ۳. یافته‌ها و نتایج

#### ۳-۱. شناسایی ساختار لکه ناشی از اثر دست

##### رویی کاغذهای تاریخی

جدول ۲ شاخصه‌های مهم در اعداد موجی طیف‌های مادون قرمز تبدیل فوریه نمونه‌های موردبررسی را نشان می‌دهد. همچنین طیف نمونه‌ها در شکل ۱ ارائه شده است. در طیف مادون قرمز تبدیل فوریه نمونه‌های تاریخی نوار جذب در نواحی  $1640\text{ cm}^{-1}$  و  $1656\text{ cm}^{-1}$  را می‌توان ناشی از پیوند  $\text{C}=\text{O}$  دانست که عمدتاً در آمیدهای نوع اول و دوم در این نواحی دیده می‌شود. جذب در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$   $1656$  ناشی از  $\text{N}-\text{H}$  خمشی نیز در این ناحیه قرار گرفته و با نوار جذب مذکور همپوشانی می‌یابد. همچنین این نوار را می‌توان ناشی از  $\text{C}=\text{C}$  دانست اما وجود نوارهای جذب قوی در مشخصات طیفی  $\text{NH}$  احتمال اختصاص آن به  $\text{C}=\text{O}$  را تقویت می‌کند.

جذب در  $3300\text{ cm}^{-1}$  می‌تواند ناشی از  $\text{OH}$  است که در محصولات اکسیدشده با شدت زیادی نمایان می‌شود و به دلیل وجود جذب کوچکی در ناحیه  $3300\text{ cm}^{-1}$  پهن‌تر شده است. این نوع جذب‌ها در آمیدها و آمین‌ها دیده می‌شوند و وجود نوار ضعیف‌تری در  $3100\text{ cm}^{-1}$  تعلق آن‌ها به این گروه‌های عاملی را می‌تواند قطعی سازد. نوار جذبی اخیر می‌تواند ناشی از اورتون نوار جذب  $1544\text{ cm}^{-1}$  ناشی از  $\text{N}=\text{O}$  باشد که با نوار  $\text{NH}$  در این ناحیه همپوشانی دارد<sup>۱</sup>. نوارهای جذبی ناحیه  $900\text{ cm}^{-1}$  -  $700\text{ cm}^{-1}$  را می‌توان به  $\text{N}-\text{H}$  خمشی خارج از صفحه‌ای نسبت داد که در نمونه‌های حاوی ترکیبات آمید و آمین نمایان می‌شوند.

انتخاب این نمونه‌ها به دلایل مختلفی صورت گرفته است. بیش از سی نمونه در مجموعه فوق و آثار دیگر در دسترس نگارندگان مورد بررسی قرار گرفت و بر اساس میزان لکه موجود و امکان نمونه‌برداری از آن و نیز یکسان بودن آهار<sup>۲</sup> جهت یکسان بودن لایه روی نمونه‌ها<sup>۳</sup> این تعداد نمونه انتخاب و طیف مادون قرمز تبدیل فوریه آن‌ها مورد مطالعه قرار گرفتند. جهت اطمینان از تفاوت طیف لکه با کاغذ، طیف کاغذ نمونه‌ها نیز تهیه شد.

در تمدن اسلامی از مواد گوناگونی به عنوان آهار استفاده شده است [19]. هرچند صنعت کاغذسازی در ایران پس از صفویه رو به افول رفت و در دوران قاجار عمده کاغذ مصرفی در ایران از طریق واردات از کشورهای اروپایی تهیه می‌شد [20,21]، اما به دلایل گوناگون، از جمله انتقال صنعت کاغذسازی به اروپا از تمدن اسلامی، اشتراکات فراوانی در نوع آهارها وجود دارد. مهم‌ترین آهاری که در تمدن اسلامی مورد استفاده قرار گرفته و در اروپا نیز رایج بود نشاسته است. بر این اساس و با توجه به فراوانی آهار نشاسته در نمونه‌ها، این آهار به عنوان مبنای انتخاب قرار گرفت و از بین نمونه‌های آزمون شده، ۲۰ نمونه دارای آهار نشاسته انتخاب شدند.

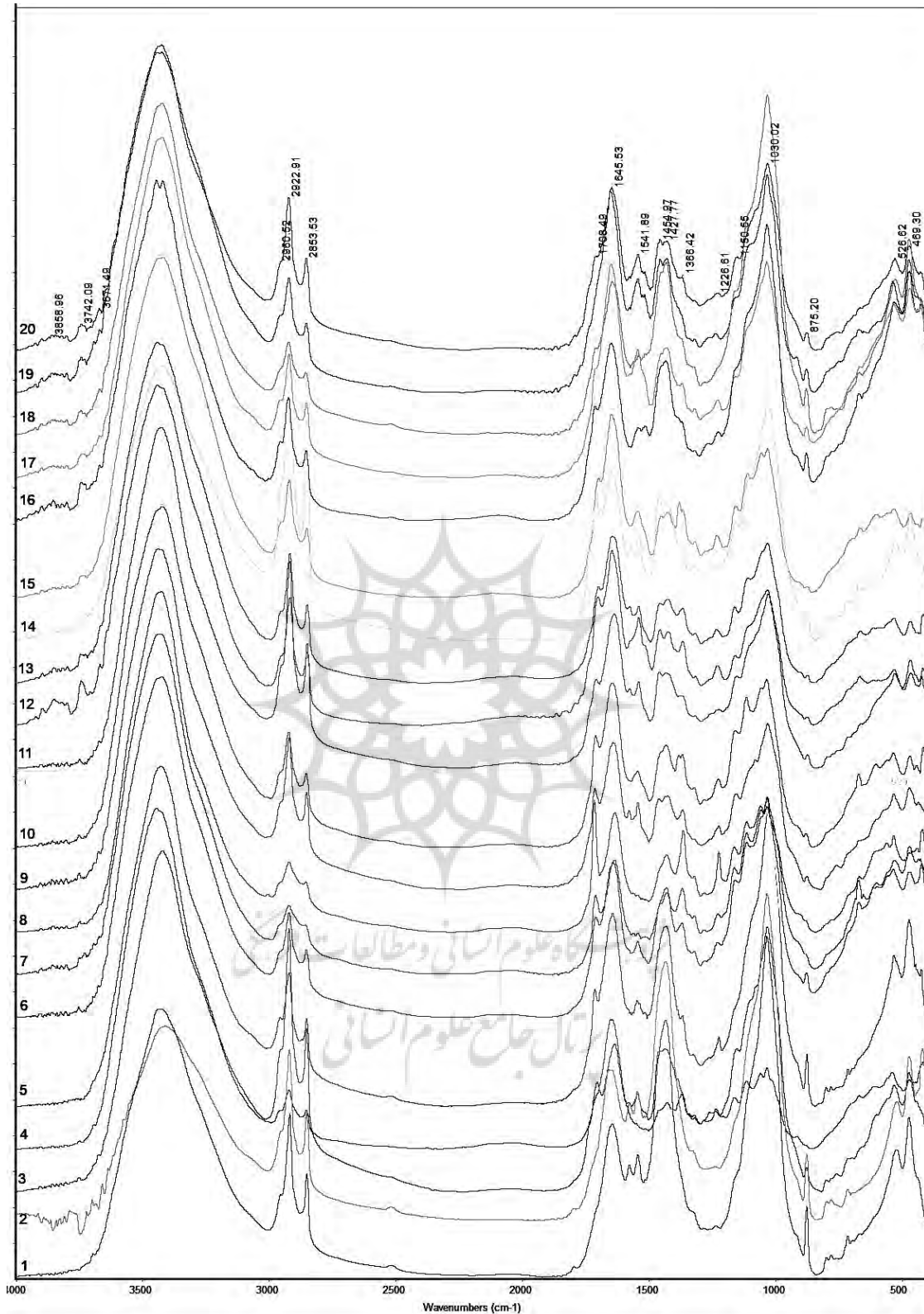
مواد پروتئینی: سریشم گاو و سریشم ماهی از کارگاه مرمت نقاشی دانشگاه هنر اسلامی تبریز تهیه شد. سایر مواد (تخم مرغ، ژلاتین و چربی حیوانی) از منابع تجاری تهیه شد.

#### ۲-۲. ابزار و روش‌ها

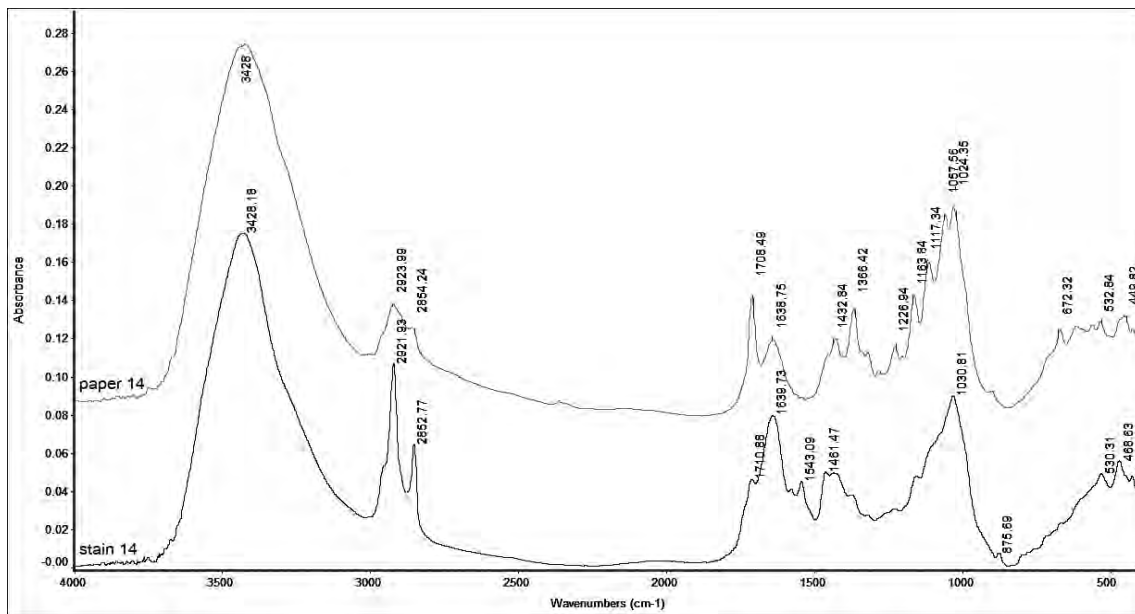
برای شناسایی ساختار لکه ناشی از اثر دست روی کاغذهای تاریخی از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه به وسیله دستگاه FTIR Spectrometer، مدل Nicolet Nexus 470 ساخت شرکت Thermo Nicolet آمریکا، متصل به نرم‌افزار OMNIC نسخه ۶.۰۱ استفاده شد. در این روش نمونه‌ها به نسبت یک به صد در پودر KBr مخلوط شده و طیف آن‌ها، طی ۳۲ پیمایش با تفکیک‌پذیری  $4\text{ cm}^{-1}$  در محدوده  $4000\text{ cm}^{-1}$  -  $400\text{ cm}^{-1}$  ثبت شدند. قبل از هر آنالیز، دستگاه با طیف هوا به عنوان زمینه، کالیبره می‌شود. علاوه بر لکه، از کاغذهای آثار نیز طیف

جدول ۲: اعداد موجی شاخص در طیف مادون قرمز تبدیل فوریه نمونه‌های بررسی شده؛ s: قوی، m: متوسط، w: ضعیف، b: کشیده، sh: شانه  
Table 2: Wavenumber Characteristics of FTIR spectra of samples; s: strong, m: medium, w: weak, b: broad, sh: shoulder

Explanation/ تفسیر	Samples/ نمونه‌ها																				Wavenumber نوار جذبی	
	20	19	18	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1		
S-S	m	m	m	m	s	m	m	m	w	m	m	m	w	w	m	s	w	m	m	m	470	
S-S	m	m	m	m	m	w	m	m	w	w	m	m	w	w	m	m	m	m	m	m	530	
Out of Page Bending NH	w	w	w		w	w	m	m	w	w	w		w	w	m		w				666	
Out of Page Bending NH	w	w	w	w	w	w	m	w	w	w	w	w	w	w	m	m		w	m	m	875	
Stretching C-N	s	s	s	s	s	s	s	s	m	s	m	m	m	m	s	s	m	s	s	s	1032	
				w/sh		w					w/sh		m	w	sh		w				1057	
	w/sh	w/sh	w/sh	w/sh	w/sh	w	w	w	w		m		w	m	w		m		sh	sh	1113	
Stretching C-N in C-N-C		w/sh	w/sh	w	w/sh	w	m	w	w	w	w	w	w	w	w		m	w	sh	sh	1160	
Stretching C-N in Amin I, II	w			w	w					w	w	w	m	w	w	w					1222	
		w			w	w	w	w	w								m	w	w	w	1240	
		w	w	w	w	w	w	w	w	w	w	w	w	w	w		w	w	w	w	1320	
	w		w	w	w	w		w	w	m	w	m	m	w	w	m					1370	
		w			w	m	w	w		w											1380	
Asymmetric Bending Vibrations of Alkanes	m	m	m	m	s	w	m	w	w	m	m	w	m	m	s	s	w	s	s	s	1430	
	m	m				w	m	m	w	m		w									1460	
Bending NH	m	m	w	m	w	m	m	m	m	w	m	w	w	w	m	w		m	m	m	1540	
Bending NH				w			w	w		w		w							m	m	1575	
Stretching C=O/ Bending NH <sub>2</sub>	s	s	m		s				m	s		m	m	m	s	s	s			m	1640	
Stretching C=O				s		s	s	m		s								s	s		1656	
	w		w	w	w	w	m	w	w	w	w	w	m	w	m	m	m	sh			1710	
Amine Salts	b/w	b/w	b/w	b/w	b/w		b/w	b/w	b/w	b/w	b/w	b/w	b/w	b/w	b/w	b/w	b/w	b/w				2060
Stretching S-H	w	w	w	w	w		w	w	w	w	w	w	w	w	w	w		w	w	w	2518	
Symmetric Stretching CH	m	w	w	m	w	m	s	s	w	m	m	m	w	w	m	m	m	m	m	m	2854	
Asymmetric Stretching CH	s	m	m	m	m	m	s	s	m	s	m	m	m	m	s	s	s	s	s	s	2920	
Asymmetric Stretching in Vinyl CH	sh	sh	sh	sh	sh	sh	sh	sh		sh	sh	sh	sh	sh	sh	sh	sh	sh	sh	sh	2960	
Stretching OH	s	s	s	s	s	s	s	s	s	s	s	s	s	s	s	s	s	s	s	s	3440- 3400	



شکل ۱: طیف مادون قرمز تبدیل فوریه نمونه های مورد مطالعه  
 Fig. 1: FTIR Spectra of samples



شکل ۲: طیف مادون قرمز تبدیل فوریه کاغذ و لکه نمونه ۱۴

Fig. 2: FTIR Spectra of Paper and Stain of Sample 14

دهان و به دلیل تورق کتاب با انگشتان آلوده به بزاق ایجاد شده است.

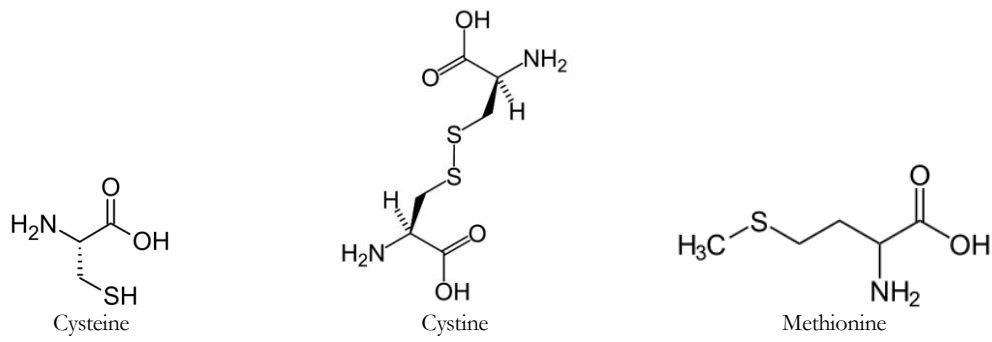
بزاق دهان انسان در حالت عادی ساختاری شبیه به آب دارد اما مصرف مواد غذایی مختلف و حالات و شرایط روحی و جسمی انسان می‌تواند موجب دگرگونی‌هایی در ترکیب آن شود. وجود مقادیری از مواد پروتئینی در ترکیب بزاق به اثبات رسیده است [26]. با توجه به تحلیل طیف‌های حاصله و عدم وجود نوار جذب قوی در نواحی اختصاصی کربونیل ناشی از C=O استری که شاخص مهم نشان دهنده چربی و روغن است و وجود جذب‌های مرتبط با NH، CO و OH که نشان دهنده ساختار آمین‌هاست، پروتئینی بودن لکه تأیید و چربی بودن آن رد می‌شود.

پروتئین‌های غذایی گونه‌های مختلفی دارند. اما با توجه به شناسایی دی‌سولفید (S-S) و تیول (-SH) در طیف نمونه‌های مورد مطالعه می‌توان اذعان داشت که ترکیب حاصل از لکه‌های شناسایی شده، یک پروتئین گوگردار است. اسید آمینه‌های گوگردار در پروتئین‌ها شامل سیستین، سیستین و متیونین هستند (شکل ۳-3 Fig). این اسید آمینه‌ها در موادی همچون گوشت، تخم مرغ برخی حبوبات و غلات یافت می‌شوند و از طریق ایجاد

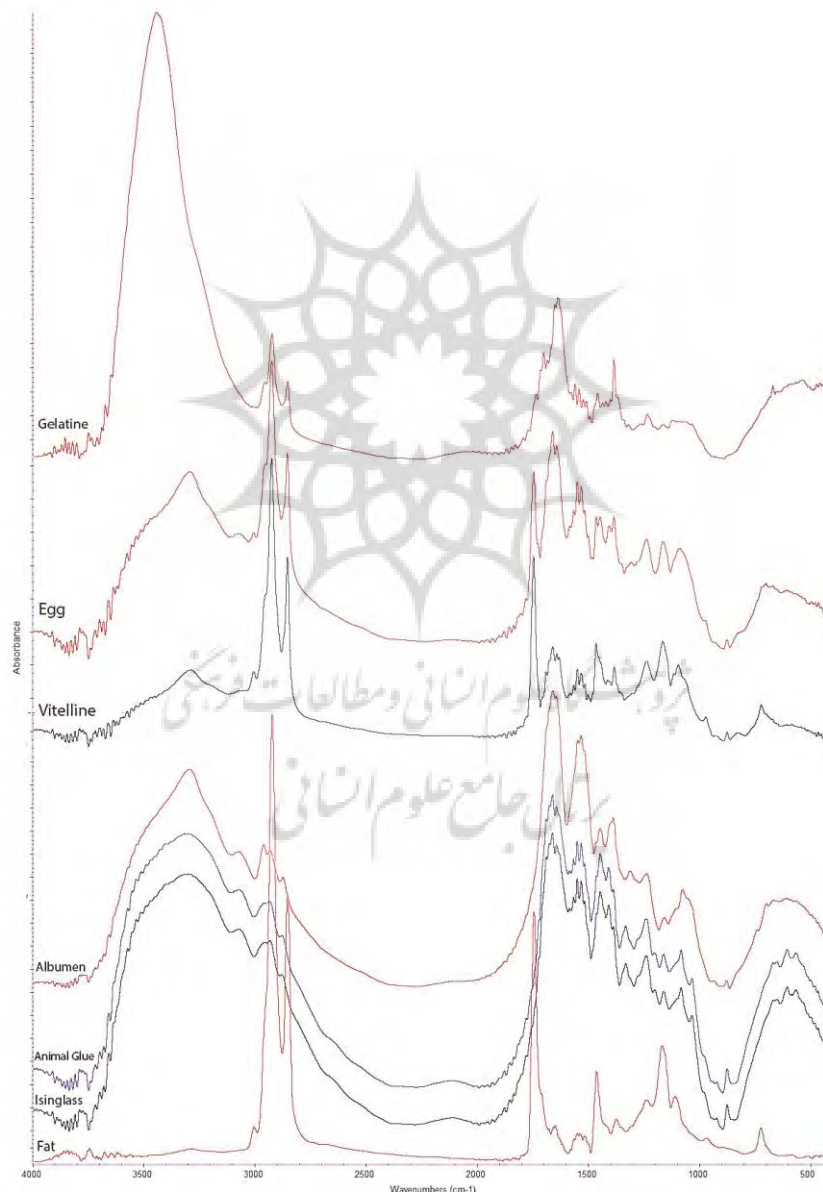
نوارهای  $2921\text{ cm}^{-1}$  و  $2854\text{ cm}^{-1}$  ناشی از CH آلیفاتیک است. نوار قوی در  $1032\text{ cm}^{-1}$  و  $1222\text{ cm}^{-1}$  می‌تواند ناشی از ارتعاشات اسکلتی سیکلوآلکانها نیز می‌تواند نوار جذب‌های متوسط تا قوی در ناحیه  $1030\text{ cm}^{-1}$  ایجاد کند. نوار قوی در  $1432\text{ cm}^{-1}$  می‌تواند ناشی از جذب گروه‌های متیلن دانست. آمین‌های آروماتیک نوع دوم نوار جذب‌های ضعیفی را می‌تواند در ناحیه  $1515\text{ cm}^{-1}$  ایجاد کنند که در برخی نمونه‌ها نمایان شده است. نوار جذب ناحیه  $1363\text{ cm}^{-1}$  نیز در این نمونه‌ها ناشی از N=O نیترو در آمین‌ها و آمیدها و نوار جذب ناحیه  $1114\text{ cm}^{-1}$  احتمالاً ناشی از C-O است [23,24]. طیف مادون قرمز تبدیل فوریه لکه و کاغذ در نمونه ۱۴ به عنوان نمونه در شکل ۲ ارائه شده و به خوبی نشان می‌دهد که جذب‌های مرتبط با NO، CN و NH در طیف کاغذ حضور ندارد.

با توجه به وجود جذب‌های مرتبط با NH و CN که در ساختار آمیدها و آمین‌ها دیده می‌شود [25] و وجود دو نوار جذب اختصاصی متعلق به ترکیبات گوگرد (  $470\text{ cm}^{-1}$  ) ناشی از S-S و  $2518\text{ cm}^{-1}$  ناشی از SH) می‌توان چنین نتیجه گرفت که لکه ساختاری پروتئینی دارد. همچنین می‌توان اذعان داشت که این مواد احتمالاً ناشی از بزاق





شکل ۳: سه ساختار اسید آمینه گوگرددار [25]  
 Fig: 3: Three structure of sulfurid amino acids



شکل ۴: طیف مادون قرمز تبدیل فوریه مواد پروتئینی و چربی حیوانی  
 Fig: 4: FTIR spectra of animal proteinous materials and fat

#### ۴. نتیجه‌گیری

بررسی ۲۰ نمونه لکه ناشی از اثر دست در کاغذهای تاریخی حاوی آهار نشاسته، نشان داد که ساختار تشکیل دهنده این لکه‌ها شامل ترکیبات اسیدآمینه گوگرددار بوده و احتمالاً یک ساختار پروتئینی است که همراه با بزاق انسانی آلوده به مواد غذایی به صورت لکه در سطح آثار پدیدار شده است. وجود نوار جذب های مرتبط با NH و CN و عدم وجود نوار جذب های کربونیل مرتبط با کربوکسیلیک اسیدها و استرها، پروتئینی بودن و غیر چرب بودن لکه‌ها را اثبات می‌کند. همچنین وجود نوار جذب قوی در  $3440\text{ cm}^{-1}$  می‌تواند ناشی از اکسیداسیون باشد. با توجه به ساختار پروتئین‌های گوگرددار و حضور آن‌ها در پروتئین‌های حیوانی، بررسی تطبیقی طیف لکه‌ها با طیف پروتئین‌های حیوانی، شباهت بیشتر لکه‌ها را به طیف سریشم و ژلاتین نشان داده و عدم تطبیق آن را با سایر پروتئین‌های حیوانی و چربی حیوانی را نشان داد.

#### سپاسگزاری

از آقای داریوش پیدنی بابت در اختیار نهادن نمونه‌های تاریخی و از دانشگاه‌های هنر اصفهان و هنر اسلامی تبریز جهت همکاری در آنالیز نمونه‌ها قدردانی می‌شود.

#### پی‌نوشت

۱. زمانی که دو نوار جذبی در یک ناحیه همپوشانی داشته باشند ترکیب آن‌ها ممکن است نوارهای جذبی در نواحی دیگری به وجود آورد. محل این نوارهای جذبی معمولاً مضربی از ناحیه همپوشانی شده است و شدت آن بستگی به ویژگی‌های نوارهای جذبی اصلی دارد. نوارهای جذبی حاصل عموماً تحت عنوان نوارهای جذبی حاصل از اورتون سایر نوارها معرفی می‌شوند.

پیوندهای پتیدی، پروتئین‌ها را می‌سازند [27]. با توجه به ساختار سه اسیدآمینه مذکور و مطابقت آن با طیف نمونه‌ها، چندان نمی‌توان انتظار داشت که متیونین عامل اصلی حضور در چرکی‌ها باشد. چراکه متیونین معمولاً در ساختارهای گیاهی وجود داشته و طی فرایندهای مختلف در بافت سلولی، تبدیل به سایر ترکیبات می‌شود [28]. سیستئین با از دست دادن هیدروژن و تشکیل پیوند کوالانس بین دو اتم گوگرد در ساختار پروتئین‌ها، زنجیره‌های پلی‌پتیدی را به هم متصل می‌کند. وجود پیوندهای پتیدی در ساختار لکه را می‌توان از نوار جذب های مرتبط با C-N-C در محدوده  $1160\text{ cm}^{-1}$  و  $1222\text{ cm}^{-1}$  به اثبات رساند. همچنین بایستی اذعان داشت که حضور نوار جذب های مرتبط با OH کششی در  $\text{cm}^{-1}$   $3440$  می‌تواند نشان دهنده اکسیداسیون محصول باشد که می‌تواند علت مقاومت لکه‌ها در مقابل حلال‌های معمول آلی را توجیه کند. این نوار جذب معمولاً به صورت قوی و پهن ظاهر می‌شود و در تمام نمونه‌ها دیده می‌شود و با جذب ناشی از NH کششی در حدود  $3300\text{ cm}^{-1}$  همپوشانی دارد.

عمده آمینواسیدهای گوگرددار را بایستی در پروتئین‌های حیوانی جست. به‌ویژه اینکه کلاژن و کراتین اجزایی از حیوان هستند که ساختار آن‌ها به شدت به وجود گوگرد نیاز دارند [29]. بررسی طیف مواد پروتئینی حیوانی (شکل ۴-۴ Fig) وجود نوار جذب‌هایی در محدوده  $\text{cm}^{-1}$   $4701$  و  $530$  را در ژلاتین، سریشم گاو و سریشم ماهی نشان می‌دهد. همچنین سایر ویژگی‌های طیف لکه‌ها شباهت بیشتری به این سه مورد نسبت به طیف زرده و سفیده تخم‌مرغ دارند. همچنین بررسی طیف چربی حیوانی نشان دهنده عدم شباهت و هماهنگی آن با طیف لکه‌ها است.

#### References

- [1] Sadeqi Beyg A. Qanun al-sovar. In: Mayel Heravi N, editor. B. Decor. Islam. Civilization; Collect. reascripts Calligr. Ink Making, Pap. Making, Tazhib Cover. Mak., Mashhad: Islamic Research Institute of Astan Quds Razavi; 1993, p. 344-56. [in Persian]

صادقی بیک افشار. قانون الصور. در کتاب آرائی در تمدن اسلامی؛ مجموعه رسائل در زمینه خوشنویسی، مرکب سازی، کاغذگری، تذهیب و تجلید. تصحیح ن. مایل هروی. مشهد: بنیاد پژوهش‌های اسلامی آستان قدس

- رضوی؛ ۱۳۷۲، ص. ۳۵۶-۳۴۴.]
- [2] Kaviani N. Application of 532 nm Nd: Yag laser in Cleaning of stains on Historical Papers. Art University of Isfahan, 2009. [in Persian]
- [کاویانی نوشین. کاربرد لیزر Nd:Yag با طول موج 532 nm برای پاکسازی لکه‌های موجود بر کاغذ‌های تاریخی [منتشر نشده]. پایان‌نامه کارشناسی ارشد مرمت اشیاء فرهنگی، دانشگاه هنر اصفهان؛ ۱۳۸۸.]
- [3] Agrawal OP, Barkeshli M. Conservation of books, manuscripts and paper documents. INTACH; 1997.
- [4] Stockman D. Treatment options for oil stains on paper. B Pap Gr Annu 2007;26:115-26.
- [5] Plendeleith H, Wener A. The consevation of antiquities and woks of at: treatment, repair and estoration. Tehran: 1971:101. [in Persian]
- [پلندرلیت هارولد ج، ورنر ای. ا. حفاظت، نگاهداری و مرمت آثار هنری و تاریخی. رسول وطن دوست. چاپ دوم. تهران: دانشگاه هنر؛ ۱۳۹۱: ۱۰۱.]
- [6] Riederer J. Restaurieren+ Bewahren= Restoration and preservation. Tehran: Tehran Univercity; 1989. [in Persian]
- [ریدرر ژوزف. روش‌های جدید مرمت و نگهداری اموال فرهنگی. ترجمه سممانی ابوالفضل، فرهمند بروجنی حمید. تهران: دانشگاه هنر؛ ۱۳۷۶: ۹۲-۹۰.]
- [7] Daliri H, Maleki MH, Malekian H. Application of Laser in Removing of Paper Stains. Restor Res 2009;6:46-59. [in Persian]
- [دلیری حسن. ملکی محمد هادی. ملکیان حمید. کاربرد لیزر در لکه زدایی آثار کاغذی. فصلنامه مرمت و پژوهش ۱۳۸۸؛ ۵۹: ۴۶-۴۴.]
- [8] Bohlouli S, Ghodrati F. Stains and their Rmoval. Restor Res 2006;1:43-54. [in Persian]
- [بهلولی شهناز. قدرتی فاطمه. بررسی انواع لکه‌ها و روش‌های برطرف نمودن آن‌ها. دوفصلنامه مرمت و پژوهش ۱۳۸۵؛ ۱: ۵۴-۴۳.]
- [9] Bicchieri M, Ronconi S, Romano FP, Pappalardo L, Corsi M, Cristoforetti G, et al. Study of foxing stains on paper by chemical methods, infrared spectroscopy, micro-X-ray fluorescence spectrometry and laser induced breakdown spectroscopy. Spectrochim Acta Part B At Spectrosc 2002;57:1235-49. doi:https://doi.org/10.1016/S0584-8547(02)00056-3
- [10] Choisy P, De La Chapelle A, Thomas D, Legoy MD. Non invasive techniques for the investigation of foxing stains on graphic art material. Restaurator 1997;18:131-52. doi:https://doi.org/10.1515/rest.1997.18.3.131
- [11] Manso M, Pessanha S, Figueira F, Valadas S, Guilherme A, Afonso M, et al. Characterisation of foxing stains in eighteenth to nineteenth century drawings using non-destructive techniques. Anal Bioanal Chem 2009;395:2029-36. doi: https://doi.org/10.1007/s00216-009-3142-9
- [12] Sarantopoulou E, Samardzija Z, Kobe S, Kollia Z, Cefalas AC. Removing foxing stains from old paper at 157 nm. Appl Surf Sci 2003;208:311-6. doi: https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)01379-X
- [13] Ciofini D, Osticioli I, Micheli S, Montalbano L, Siano S. Laser removal of mold and foxing stains from paper artifacts: preliminary investigation. Fundam. Laser-Assisted Micro- and Nanotechnologies 2013, vol. 9065, International Society for Optics and Photonics; 2013, p. 906512.
- [14] Blüher A, Grube A, Bornscheuer U, Banik G. A reappraisal of the enzyme lipase for removing drying-oil stains on paper. Pap Conserv 1997;21:37-47. doi: https://doi.org/10.1080/03094227.1997.9638597
- [15] Nilghaz A, Zhang L, Shen W. Coffee stains on paper. Chem Eng Sci 2015;129:34-41. doi: https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.02.017
- [16] Szczepanowska H, Lovett CM. Fungal stains on paper—their removal and prevention. Stud Conserv 1988;33:13-4. doi: https://doi.org/10.1179/SIC.1988.33.S1.004
- [17] Szczepanowska H, Mathia TG, Belin P. Morphology of fungal stains on paper characterized with multi-scale and multi-sensory surface metrology. Scanning 2014;36:76-85. doi: https://doi.org/10.1002/sca.21095
- [18] Szczepanowska HM, Moomaw WR. Laser stain removal of fungus-induced stains from paper. J Am Inst Conserv 1994;33:25-32. doi: https://doi.org/10.1179/019713694806066437
- [19] Barkeshli M. Historical and scientific analysis on sizing materials used in Iranian manuscripts and miniature paintings. Ayneye Miras 2006;4:307-24. [in Persian]
- [برکشلی ماندانا. بررسی تاریخی و علمی روی آهارهای مورد استفاده در نسخ خطی و مینیاتورهای ایرانی. آینه میراث، ویژه‌نامه تاریخ علم ۱۳۸۵؛ ۴: ۳۲۴-۳۰۷]
- [20] Mohades M. A Few Lisence from Qajar Era. Tehran: Library, Museum and Document Center of Iran Parliament; 2001:101-3. [in Persian]
- [محدث میرهاشم. چند امتیازنامه عصر قاجار. تهران: کتابخانه، موزه و مرکز اسناد مجلس شورای اسلامی؛ ۱۳۸۰: ۱۰۳-۱۰۱.]
- [21] Floor W. Traditional Crafts in Qajar Iran (1800-1925). Mazda; 2003:322. [in Persian]

- تهران: نشر علوم دانشگاهی؛ ۱۳۸۷.]
- [فلور ویلم. صنایع کهن در دوره قاجار. ترجمه بهارلو  
علیرضا، تهران: پیکره؛ ۱۳۹۳: ۳۲۲.]
- [22] Odegaard N, Carroll S, Zimmt WS. Material characterization tests for objects of art and archaeology. Archetype; 2000.
- [23] Silverstein R, Bassler G, Morrill T. Spectroscopic identification of organic compounds. Esfahan: Esfahan univercity; 1981: 117-122. [in Persian]  
[سیلوراشتین ر.م. وبستر ف.ایکس. شناسایی ترکیبات  
آلی به روش طیف سنجی. ترجمه میرمحمدصادقی  
مجید، سعیدی محمدرضا. چاپ چهارم. اصفهان:  
انتشارات دانشگاه اصفهان؛ ۱۳۸۶: ۱۲۲-۱۱۷.]
- [24] Pavia D, Lampman G, Kriz G, Vyvyan J. Introduction to spectroscopy. Tehran: Learning; 2008:78-82. [in Persian]  
[پاویا دونالد. لمپن گری، کریز جرج، ویویان، جیمز.  
نگرشی بر طیف سنجی. ترجمه موثق برهمن. تهران:  
انتشارات علمی و فنی؛ ۱۳۹۰: ۸۲-۷۸.]
- [25] Morrison R, Boyd R. Organic chemistry. Study guide to organic chemistry. Tehran: Allyn and Bacon; 1975. [in Persian]  
[موریسون تورنتون، نیلسون بوید. شیمی آلی. ترجمه  
سیدی اصفهانی علی، یآوری عیسی، میرشکرای احمد.  
۲۸-۲۳: ۱۷]
- [26] Aghahosseini F, Dizgah E, Amirkhani S. Stimulated and unstimulated whole saliva compositions of dental female students Tehran University of Medical Sciences in 2005. J Islam Dent Assoc IRAN 2005;17:23-8. [in Persian]  
[آقاحسینی فرزانه، میرزایی دیزگاه، امیرخانی سارا. ترکیب  
بزاق کامل تحریکی و غیرتحریکی در دانشجویان دختر  
دندانپزشکی دانشگاه علوم پزشکی تهران در سال ۱۳۸۴.  
مجله دندانپزشکی جامعه اسلامی دندانپزشکان ۱۳۸۴:  
۲۸-۲۳: ۱۷]
- [27] Fatemi H. Chemisry of Food Materials. Tehran: Enteshar; 2012:64-6. [in Persian]  
[فاطمی حسن. شیمی مواد غذایی. تهران: شرکت  
سهامی انتشار؛ ۱۳۹۲: ۶۶-۶۴]
- [28] Hell R. Molecular physiology of plant sulfur metabolism. Planta 1997;202:138-48. doi: <https://doi.org/10.1007/s004250050112>
- [29] Mills J, White R. Organic chemistry of museum objects. New York: Routledge; 1987:85. [in Persian]  
[میلز ج. ا. وایت ر. شیمی آلی و آثار موزه‌ای. ترجمه  
سمنانی ا.، فرهمند بروجنی حمید. اصفهان: گلدسته؛  
۱۳۸۴: ۸۵]