

دریافت مقاله: ۹۳/۳/۱۳

پذیرش مقاله: ۹۳/۱۰/۲۷

## کاربرد طیف‌بینی میکرورامان در شناسایی غیر تخریبی 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 غیر تخریبی 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 برمبنای 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  $1800\text{ cm}^{-1}$  و برای نمونه‌های همراه با رنگدانه، ناحیه  $2500$  تا  $3300\text{ cm}^{-1}$  انتخاب شد. براساس تجربیات به‌دست‌آمده در این مقاله، ناحیه  $2500$  تا  $3300\text{ cm}^{-1}$  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.

پژوهشگاه علوم انسانی و مطالعات فرهنگی  
پرتال جامع علوم انسانی

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<sup>۱</sup> 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<sup>۲</sup> (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 بست 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 بست 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 بست خالص در محدوده ۲۰۰ تا ۱۸۰۰  $\text{cm}^{-1}$  فراهم شده که پیوندهای کربن-کربن و کربن-اکسیژن و آمین  $\text{NH}_2$  (C-C, C-O) در آن ظاهر می‌شوند (Ibid). نکته مهم در این باره، وجود نوارهای رامان مربوط به رنگدانه‌ها در محدوده ۲۰۰ تا ۱۸۰۰  $\text{cm}^{-1}$  و احتمال پوشش‌یافتن نوارهای مربوط به بست در نتایج بررسی نقاشی‌ها بدون جداسازی بست از رنگدانه است. در یک بررسی جدیدتر، با استفاده از FT-Raman شناسایی غیرتخریبی بست هم‌زمان با رنگدانه، با آزمون روی سطح لایه رنگ و هدف فراهم‌ساختن مرجعی روش‌شناختی برای بست‌های 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 تری‌نوییدی، کربوهیدرات‌ها، روغن‌ها و پروتئین‌ها تحلیل شدند و تفکیک بین مواد آلی با تمرکز بر پیوند C-H کششی در ناحیه ۲۷۵۰ تا ۳۲۰۰  $\text{cm}^{-1}$  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،<sup>۳</sup> در پژوهش‌های پیشین

برای شناسایی بست‌های نقاشی ایرانی تلاشی صورت نگرفته و کلیه بررسی‌ها بر رنگدانه متمرکز بوده است. از این‌رو، در بررسی حاضر سعی شده تا با نمونه‌سازی مواد مورد استفاده به عنوان بست در نقاشی ایرانی و سپس آزمون بدون جداسازی رنگدانه از بست، 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 بست در نقاشی‌های ایرانی استفاده کرد. آیا می‌توان تداخل و تأثیر نوارهای رامان رنگدانه‌ها را تا حد امکان کاهش داد و بست را شناسایی کرد.

## ابزار و نمونه‌های آزمایش شده

**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 شیئی ۵۰X و ۱۰۰X مشاهده شدند. طیف‌سنج با سیلیکون در عدد موجی  $520 \text{ cm}^{-1}$  کالیبره شد و نرم‌افزار LabSpec 5 برای حذف پرتوهای مزاحم و حذف زمینه طیف‌ها به کار گرفته شد.<sup>۴</sup>

**ب.** نمونه‌سازی بر مبنای بررسی‌های پیشین، روی مواد نقاشی ایرانی انجام گرفت. بست‌ها بر اساس مطالعات پیشین، برای تهیه فهرستی از بست‌های 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 بست‌های نقاشی ایرانی اختصاص دارند، آورده شده است. بست‌های مورد استفاده عبارت بودند از: صمغ عربی، سریش، صمغ درختی، کتیرا و انزروت از دسته بست‌های کربوهیدرات؛ سریشم چهارپایان، سریشم ماهی، سفیده و زرده تخم‌مرغ، مخلوط زرده و سفیده از دسته بست‌های پروتئینی و روغن بزرک، کنجد، کتان و گردو از دسته بست‌های روغنی.

**ب-۱.** صمغ عربی از درختان جنس آکاسیا<sup>۵</sup> از تیره فرعی گل‌ابریشم<sup>۶</sup> به دست می‌آید که مهم‌ترین انواع مولد این صمغ آکاسیای سنگالی، آکاسیای سیال و آکاسیای پولی‌کانتا هستند<sup>۷</sup> (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 درخوردگی 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<sup>۱۰</sup> (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<sup>۱۱</sup> 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 ای 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<sup>۱۲</sup> (seed flax) و کتان (fiber flax) دو نوع رشدی و مصرفی از یک گونه زراعی، کتان<sup>۱۳</sup>، 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).

۰/۳۴ درصد نیتروژن، ۰/۲۴ 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<sup>۱۴</sup> 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<sup>۱۵</sup> 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 Arbusculus* (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 جزءشان عامل آمین است (Von Endt & Baker, 1991). در ساختار

**ج. آماده‌سازی نمونه‌ها:** در مرحله اول بست‌ها به صورت خالص آزمایش شدند و طیف‌های شاهد به دست آمد اما در مرحله دوم برای مشابه‌سازی نمونه با نقاشی‌های واقعی، تمامی بست‌ها به همراه رنگدانه سرنج روی بستر گچی به کار رفت. میزان بست 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.<sup>۱۴</sup> برتری دیگر سرنج، از لحاظ سرعت خشک‌شدن در ترکیب با بست 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 نورهای رامان را با تجربیات قبلی مقایسه کرد. همچنین قصد بر آن بود که در قدم اول، کارآیی روش برای شناخت بدون تخریب و جداسازی بست سنجیده شود. در آماده‌سازی نمونه‌ها، هیچ‌گونه پیرسازی روی آن‌ها صورت نگرفت. آزمون میکرورامان روی نمونه‌های بست خالص، ناحیه  $800$  تا  $1800 \text{ cm}^{-1}$  و درباره نمونه‌های همراه با بست، در ناحیه  $2500$  تا  $3300 \text{ cm}^{-1}$  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 بست (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. در واقع، 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 بست و نتایج حاضر کل این محدوده را پوشش داده‌اند.

### - بست‌های کربوهیدراتی

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

### - بست‌های 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 بست‌های تخم‌مرغ و سریش‌ها را در این گروه تفکیک به وجود آورد (جدول ۱، تصویر ۴).

### - بست‌های 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 دست‌آمده در محدوده مربوط به روغن‌ها قرار داشت و همچنین طیف‌های به دست‌آمده با طیف روغن بزرک آن پژوهش، هم‌خوانی داشت (جدول ۱).

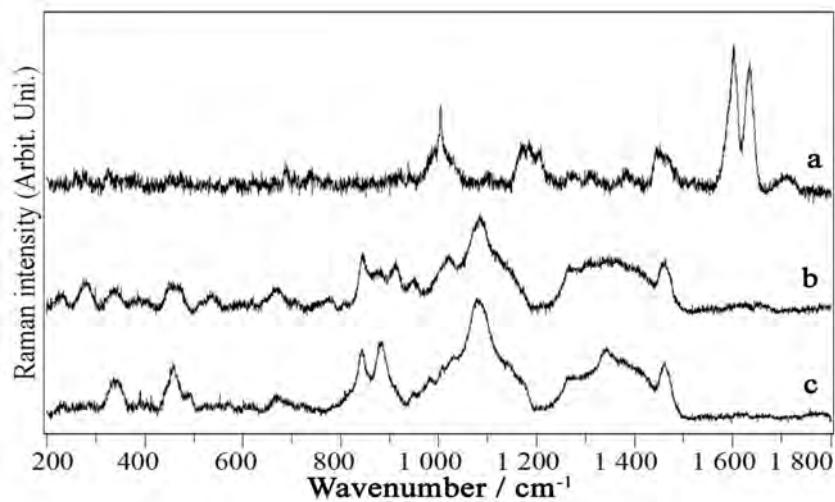
## بحث و تحلیل

### - بست‌های کربوهیدراتی

پیش از این مشخص شد که نبود نشانه‌ای در محدوده  $1600$  تا  $1800 \text{ cm}^{-1}$ ، نشان از صمغ دارد (Vandenabeele et al., 2000). در بررسی حاضر نیز پیوندهای C-O و C-C در محدوده  $800$  تا  $1000 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شدند. ظاهر شدن این پیوندها که در طیف FTIR این بست‌ها نیز نمود می‌یابند (کریمی و وطنخواه، ۱۳۹۳)، نشان‌دهنده زنجیره‌های بلند قندها در این ترکیبات است.

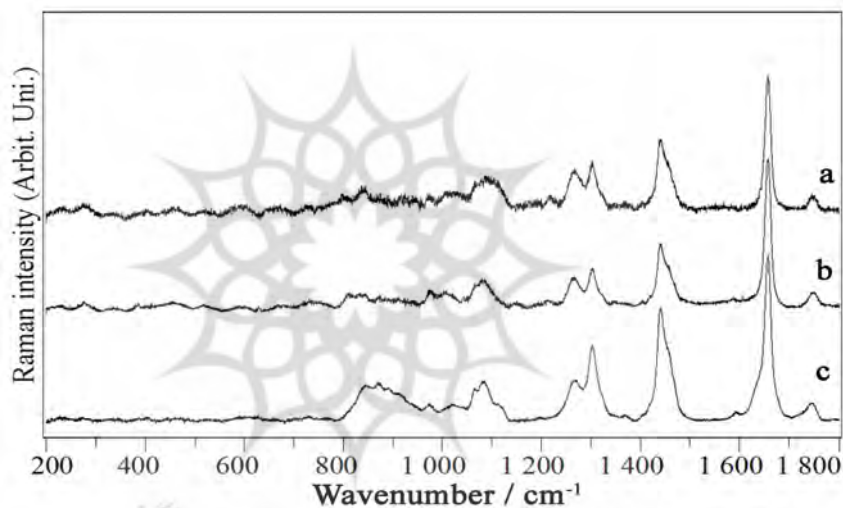
یک نکته خاص درباره نتایج به دست‌آمده از این بررسی، تفاوت طیف انزروت با دیگر نمونه‌ها بود که در محدوده  $1600$



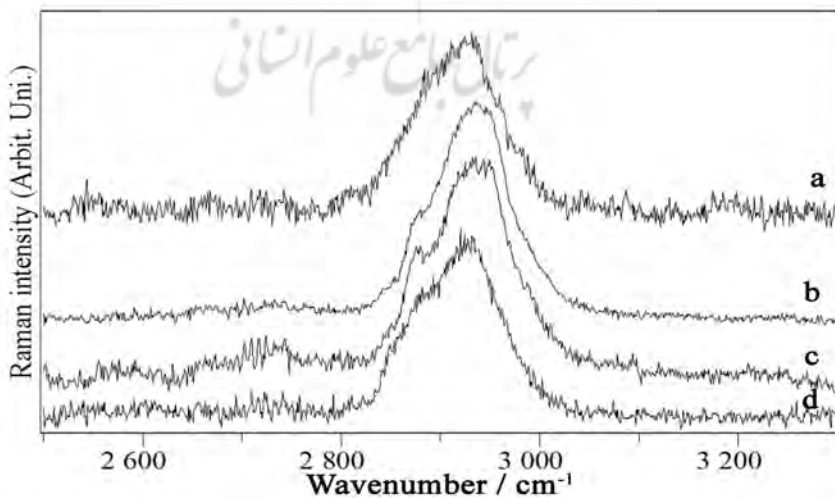


تصویر ۱. طیف میکرورامان نمونه‌های شاهد بست‌های کربوهیدرات: (a) انزروت (b) صمغ درختی و (c) صمغ عربی (نگارندگان)

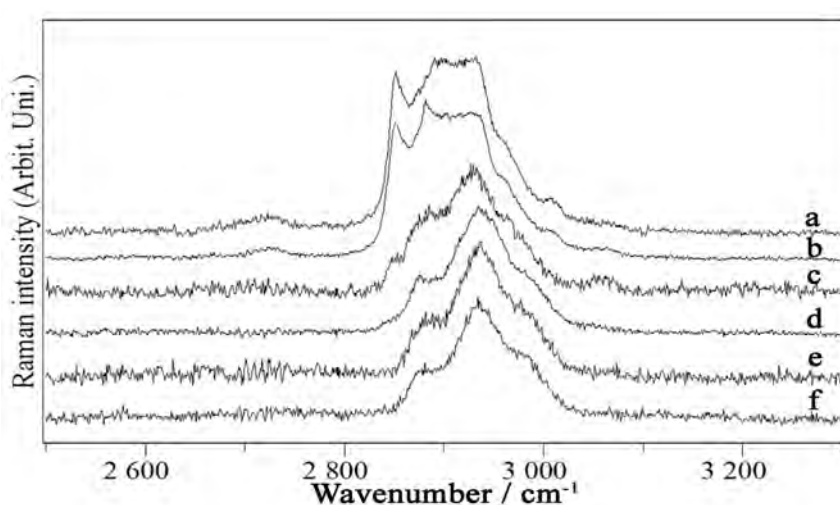
۲۲



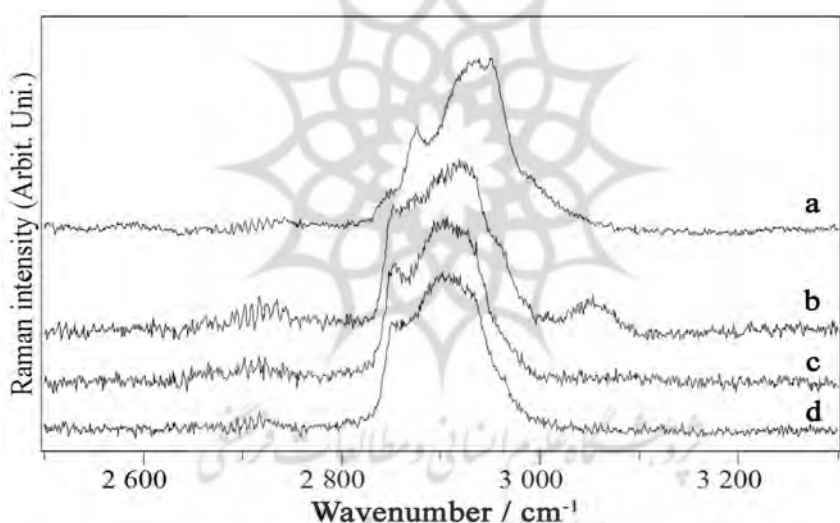
تصویر ۲. طیف میکرورامان نمونه‌های شاهد بست روغنی: (a) روغن کتان (b) روغن کنجد و (c) روغن بزرک (نگارندگان)



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  $2860$   $\text{cm}^{-1}$  دارای نواری به نشانه  $\text{CH}_2$  کششی و در ناحیه  $2880$  تا  $2900$   $\text{cm}^{-1}$  دارای نواری به نشانه  $\text{CH}_3$  کششی و در ناحیه  $2960$  تا  $2980$   $\text{cm}^{-1}$  دارای نواری به نشانه  $\text{CH}_3$  کششی و در ناحیه  $2830$  تا  $2860$   $\text{cm}^{-1}$  دارای کشش نامتقارن است (Daher et al., 2013). در بررسی حاضر کتیرا در ناحیه  $2830$  تا  $2860$   $\text{cm}^{-1}$  نواری نداشت ولی تمام بست‌های کربوهیدرات در  $2880$   $\text{cm}^{-1}$  نوار داشتند.

تا  $1800$   $\text{cm}^{-1}$  دارای نوار رامان است (تصویر a1). 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  $1000$   $\text{cm}^{-1}$ ، 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 ینزوبین نیز مشاهده می‌شود (Edwards et al., 1996). البته انزروت از لحاظ گیاه‌شناسی صمغ نیست و در دسته شیرابه‌های قندی (مان‌ها)



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

نمونه‌ها*	منابع**			نوارهای رامان (cm <sup>-1</sup> )
	۱	۲	۳	
	شکل			
صمغ عربی				۱۳۱۶
صمغ درختی				۱۲۹۸
کتیرا				۱۲۷۰
انزروت				۱۲۶۱
سریسهم چهارپایان				۱۲۵۶
سریسهم ماهی				۱۲۴۹
سریسهم پوست خرگوش				۱۲۴۲
زرده تخم‌مرغ				۱۲۲۶
سفیده تخم‌مرغ				۱۲۱۶
مخلوط زرده و سفیده				۱۲۰۶
روغن بزرک				۱۱۸۳
روغن کنجد				۱۱۷۰
روغن کتان				۱۱۵۵
روغن گردو				۱۱۳۸
				۱۱۲۴
				۱۱۱۴
				۱۰۹۶
				۱۰۸۹
				۱۰۸۲
				۱۰۷۸
				۱۰۷۰
				۱۰۲۹
				۱۰۲۱
				۱۰۱۴
				۱۰۰۳
				۹۹۹
				۹۹۳
				۹۷۹
				۹۷۰
				۹۴۸
				۹۴۲
				۹۳۴
				۹۲۱
				۹۱۳
				۹۰۳
				۸۹۶
				۸۹۰
				۸۷۹



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

نمونه‌ها*	منابع**		
	۱	۲	۳
	نوارهای رامان (cm <sup>-1</sup> )		
صمغ عربی	۱c, ۳c		۷۵۷
صمغ درختی	۱b, ۳a		۷۳۶
کنیرا	۲d		۷۲۷
انزروت	۱a, ۳b	*	۷۱۴
سریسهم چهارپایان	۴e		۷۰۹
سریسهم ماهی	۴d	*	۶۹۹
سریسهم پوست خرگوش	۴f		۶۸۷
زده تخم‌مرغ	۴a		۶۶۷
سفیده تخم‌مرغ	۴b	*	۶۵۸
مخلوط زده و سفیده	۴c	*	۶۴۳
روغن بزرک	۲c, ۵b	*	۶۱۸
روغن کنجد	۲b, ۵d	*	۶۰۶
روغن کتان	۲a, ۵c	*	۶۰۱
روغن گردو	۵a	*	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 دسته‌های تخم‌مرغ و سریشم‌ها در این گروه تفکیک به وجود آورد (تصویر ۴). تمامی سریشم‌ها در ناحیه ۲۹۲۰ تا  $2940\text{ cm}^{-1}$  دارای نواری به نشانه  $\text{CH}_2$  کششی نامتقارن، در ناحیه ۲۹۶۰ تا  $2980\text{ cm}^{-1}$  دارای نواری به نشانه  $\text{CH}_3$  کششی نامتقارن، در ناحیه ۲۹۸۰ تا  $3000\text{ cm}^{-1}$  دارای نواری به نشانه پیوند C-H در سیکلوآلکان‌ها و در ناحیه ۳۰۶۰ تا  $3090\text{ cm}^{-1}$  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 ۳۰۶۰ تا  $3090\text{ cm}^{-1}$ ، 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 ۲۸۳۰ تا  $2860\text{ cm}^{-1}$  دارای نواری به نشانه  $\text{CH}_2$  کششی، در ناحیه ۲۸۸۰ تا  $2900\text{ cm}^{-1}$  دارای نواری به نشانه  $\text{CH}_3$  کششی متقارن و در ناحیه ۲۹۶۰ تا  $2980\text{ cm}^{-1}$  دارای نواری به نشانه  $\text{CH}_3$  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  $1000\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شوند (Vandenabeele et al., 2000)، در زرده تخم‌مرغ نمونه

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

### - بسترهای روغنی

وجود نوار رامان در محدوده ۱۶۰۰ تا  $1800\text{ cm}^{-1}$ ، نشان از وجود روغن دارد که به پیوند C=C نسبت داده می‌شود. همچنین در نزدیکی  $1800\text{ cm}^{-1}$  نوارهای مربوط به C=O ظاهر شده است. در محدوده بین ۱۴۰۰ تا  $1500\text{ cm}^{-1}$  و ۱۲۰۰ تا  $1400\text{ cm}^{-1}$  نیز نوار مربوط به گروه عاملی  $\text{CH}_2$  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 ۲۸۳۰ تا  $2860\text{ cm}^{-1}$  دارای نواری به نشانه  $\text{CH}_2$  کششی، در ناحیه ۲۸۸۰ تا  $2900\text{ cm}^{-1}$  دارای نواری به نشانه  $\text{CH}_3$  کششی متقارن و در ناحیه ۲۹۶۰ تا  $2980\text{ cm}^{-1}$  دارای نواری به نشانه  $\text{CH}_3$  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  $2500\text{ cm}^{-1}$  تا  $3300\text{ cm}^{-1}$  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 افاقیا 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، افاقیا 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 افاقای کاذب است که گل‌های سفید معطر دارد (مصاحب، دایره‌المعارف فارسی، ذیل افاقیا) در این متن، آکاسیا برای جداساختن افاقیا 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 مأخذ

- تکاور، سهیلا و محمدی، محمود (۱۳۸۷). عوامل مولد و ساز و کار تولید شیرابه‌های قندی (مان) در ایران، فصلنامه گیاهان دارویی، (۴)، ۲۸-۳۲.
- 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)، ۲۷-۳۶.
- 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. **Spectrochim. 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.





Received: 32014/6/  
Accepted: 172015/1/



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

Amirhossein Karimy \* Parviz Holakoei\*\*

### 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  $\text{cm}^{-1}$  region for pure binding mediums and the 2500-3300  $\text{cm}^{-1}$  region for binding mediums with pigments. Results of this research show that micro-Raman spectroscopy can be more efficient in the 2500-3500  $\text{cm}^{-1}$  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

پژوهشگاه علوم انسانی و مطالعات فرهنگی  
پرتال جامع علوم انسانی

**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