نشریه علمی تحقیقات علوم چوب و کاغذ ایران
جلد ۳۵ شماره ۲، صفحه ۱۶۴-۱۵۲، (۱۳۹۹)

شناسه دیجیتال (DOI): 10.22092/IJWPR.2020.126542.1546
شناسه دیجیتال (DOR): 98.1000/1735-0913.1399.35.152.71.2.1575.1610

ارزیابی عملکرد عصارهٔ صمغ انزروت در پاکسازی لکه‌های ناشی از اثر دست روی کاغذهای تاریخی

مهرناز آزادی بویاغچی[۱]*، علی نعمتی‌بابای‌لو[۲] و آزیتا موسوی مجد[۳]

۱*- نویسنده مسئول، دانشیار، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، ایران، پست الکترونیکی: m.azadi@aui.ac.ir

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

۳- کارشناسی ارشد مرمت اشیاء فرهنگی، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، ایران

تاریخ دریافت: بهمن ۱۳۹۸ تاریخ پذیرش: اردیبهشت ۱۳۹۹

چکیده

پاکسازی اسناد و آثار کاغذی از مراحل اصلی عملیات حفاظت و مرمت آثار فرهنگی است. با توجه به اینکه لکه‌های ناشی از اثر دست که در اثر تورق متعدد کتابها بر روی سطح کاغذ ایجاد می‌شود، از لحاظ ظاهری باعث ایجاد سطحی تیره، آلوده و نازیبا در صفحات کتاب شده و از لحاظ شیمیایی باعث تخریب بافت سلولزی کاغذ می‌شوند. بنابراین زدودن آن امری حائز اهمیت در فرایند حفاظت اسناد کاغذی است. برای پاکسازی لکه‌های مختلفی که بر روی آثار کاغذی وجود دارند، روش‌ها و مواد شیمیایی مختلفی استفاده می‌شود، ازجمله حلال‌های آلی که قابل اشتعال و سمی‌اند. بنابراین استفاده از بعضی روش‌ها و مواد برای آثار کاغذی، همچنین سلامت مرمت‌گران و حتی محیط‌زیست خطرناک هستند. برای برطرف کردن چنین مشکلاتی، براساس توصیه متون کهن، عصاره الکلی، آبی و هیدروالکلی صمغ گیاه انزروت با غلظت‌های مختلف برای پاکسازی لکه‌های ناشی از اثر دست در این تحقیق مورد ارزیابی قرار گرفت. برای عصاره‌گیری صمغ گیاه از روش خیس کردن استفاده شد. برای مطابقت نمونه جدید با نمونه‌های تاریخی از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) استفاده شد و برای ارزیابی میزان پاک‌کنندگی عصاره از روش‌های رنگ‌سنجی، pH سنجی، مشاهدات ماکرو و میکروسکپی بهره برده شد. نتایج حاصل از مشاهدات و محاسبات تغییرات رنگی و اسیدیته حکایت از قدرت پاک‌کنندگی مناسب عصاره هیدروالکلی صمغ گیاه انزروت دارد که با افزایش غلظت آن حداکثر تا ۱۵ درصد با توجه به میزان تراکم لکه، تمیزکاری مطلوب و قابل قبول‌تری را می‌توان بدست آورد. ارزیابی عملکرد عصاره بر روی نمونه‌های تاریخی آن را عصاره‌ای مناسب برای این کار نشان می‌دهد که می‌تواند غلیظ‌ترین لکه‌های ناشی از تماس دست را در کاغذهای تاریخی بدون آسیب به کاغذ و مرمتگر از میان بردارد.

واژه‌های کلیدی: انزروت، تمیزکاری، لکه دست، کاغذ تاریخی، رنگ‌سنجی، **FTIR**.

مقدمه

در مقوله حفظ و مرمت اشیاء تاریخی و ازجمله اسناد کاغذی، پاکسازی مرحله اساسی و حساسی است. اجرای پاکسازی غیراصولی و استفاده از مواد نامناسب در این فرایند می‌تواند ضرر بیشتری را برای آثار نسبت به عدم اجرای آن داشته باشد. یافتن ماده‌ای مؤثر و کم‌خطر برای آثار تاریخی، انسان و محیط‌زیست به‌طور همزمان امری ضروری و در عین حال دشوار است؛ زیرا بیشتر مواد شیمیایی که نتیجه‌ای مطلوب می‌دهند خطراتی را به همراه دارند (AIC-BPG, 1992). اغلب مواد شیمیایی استفاده شده برای زدودن و سفید کردن لکه‌ها، از دسته مواد اکسید کننده هستند که ساختار شیمیایی سلولز را تحت تأثیر قرار می‌دهند

(Malekian, 2000). ازاین‌رو به نظر می‌رسد استفاده از مواد طبیعی، با توجه به ماده مؤثره موجود در آنها، به‌عنوان جانشین مواد رایج در حفاظت و مرمت اشیاء تاریخی می‌تواند مورد مطالعه قرار گیرد. به‌طوری‌که یافتن جایگزین طبیعی مناسب می‌تواند هم خطرهای ناشی از مواد شیمیایی بر مرمتگر و آثار تاریخی و هم هزینه‌های حفاظت از اشیاء و آثار تاریخی را تا حدی کاهش دهد (Mazzuca *et al*., 2014). از این قبیل موارد می‌توان به تهیه پلیمری استحکام‌بخش به نام جون فونوری[1] که محصول خالص نمودن یک پلی‌ساکارید طبیعی به نام فونوری است اشاره کرد. فونوری عصاره نوعی جلبک قرمز به نام گولیوپتلیس فورکاتا[2] است که برای استحکام‌بخشی نقاشی‌ها به‌کار می‌رود (Geiger and Michel, 2005). در متون مکتوب قدیمی درباره کاربرد و خواص مختلف عصاره صمغ انزروت به‌عنوان بست رنگ[3]، سخن به میان آمده است (Sadghi Beyg-e Afshar, 1993; Porter, 1992). انزروت یا عَنزروت با نام علمی آستراگالوس فاسیسولیفولیوس بویس[4] (Samsam Shariat, 2003) از تیره پروانه‌واران[5]، کُنجیده سرخ و سفید قطعات تقریباً کروی و کوچک (به قطر تا ۲ میلیمتر) به رنگ زرد سفید یا سرخ و شفاف بلوری شکل هستند (Aeinehchi, 1984) که اغلب به یکدیگر چسبیده و قطعات درشت‌تری را تشکیل می‌دهند و در اثر کمترین فشار شکسته می‌شوند. این قطعات بلوری و شفاف ترشحات صمغی درختی خاردار به ارتفاع تا دو و نیم متر است. برگ آن شبیه به برگ مورد یا برگ درخت کُندر بوده، خواصی شبیه به کتیرا داشته و در اثر جذب آب محلول کلوئیدی و چسبناک ایجاد می‌کند (Amin, 2004). کُحل، انجروت، کُنجیده، زنجر، کلک، کُحل فارسی و کُحل کرمانی عَنزروت، صمغ شایکه، کُنجده، گنجیده، کدرو و شایکه ازجمله نام‌هایی است که در منابع گوناگون برای این گیاه ذکر شده است (Khosravi, 2003; Samsam Shariat, 2003; Hajisharifi, 2005). ماده سفید مایل به قهوه‌ای و غیر قابل تبلور به نام سارکوکولین[6] که با اسید نیتریک تبدیل به اسید اکسالیک می‌شود و در ساختار انزروت شناخته شده است. همچنین آلکالوئید، ساپونین‌های تری‌ترپنوئید و حاوی نوعی گلیکوزید و چند نوع استرول نیز در آن وجود دارد (Alighannadi, 1989). باید متذکر شد که در صمغ‌هایی همانند کتیرا تراگاکانتین وجود دارد که هر چه مقدار آن کمتر باشد، صمغ مرغوب‌تر است (Mohammadifar *et al*., 2006). طیف رامان به‌عمل آمده از صمغ انزروت نشان می‌دهد که انزروت از ویژگی دوگانه صمغ و رزین برخوردار است (Karimi and Holakooei, 2015). در مورد کاربرد صمغ انزروت در ساختن رنگدانه زنگار[7]، در رساله تاریخی مدادالخطوط مطالبی ذکر شده است (Heravi, 1993). همچنین به‌عنوان ماده تمیزکننده لکه‌های چربی روی کاغذ برای رنگ‌های سریشمی در رساله تاریخی قانون‌الصور چنین آمده است: «رسد گر دست چربی بر رُخِ کار/ بشو با انزروت آبش بهنجار» (Sadghi Beyg-e Afshar, 1993) و به خواص ضد قارچ و ضدعفونی‌کنندگی آن در بست رنگ اشاره شده است (Porter, 1992). این صمغ به‌عنوان بست و ورنی نقاشی‌های آبرنگ در اروپا به‌ویژه در بریتانیا از قرن ۱۸ تا اوایل قرن ۲۰ میلادی رواج داشته و در قرن ۱۹ میلادی کاربرد آن بیشتر بوده است (Ormsby *et al*., 2005). در بررسی دقیق صمغ انزروت بر روی طیف پروتون رزونانس بین ناحیه ۰/۵ – ۰ پی‌پی‌ام دیده شده است که این سیگنال مربوط به حلقه سیکلوپروپانی است که این مشخصه بارز ترکیبات ساپونینی سیکلوآرتانی می‌باشد. وجود ترکیبات ساپونینی به علت دارا بودن بخش چرب‌دوست و

1- JunFunori
2- Gloiopeltis furcata
۳ - هر رنگ از دو جزء رنگزا (pigment) و بست (binding medium) به عنوان چسباننده ذرات رنگزا ساخته می‌شود. به جزء چسباننده در ساختار رنگ بست اطلاق می‌شود (Karimi and Hoseini, 2013).
4- Astragalus fasciculifolus Boiss
5- Papilionaceae
6- Sarcocoline
۷ - وردیگریس (verdigris)، رنگدانه‌ای با ساختار استات مس

آب‌دوست می‌تواند باعث ایجاد خاصیت تمیزکنندگی در صمغ انزروت شود. بر این اساس خالقی ساختار صمغ انزروت و کاربرد عصاره آن را به‌عنوان تمیزکننده آلودگی‌های ناشی از گردوغبار و دوده روی بستر نقاشی رنگ و روغن روی پارچه بررسی کرده و نتایج آن را مطلوب ارزیابی کرده است (Khaleghi, 2012). براساس بررسی نتایج آزمایش‌های مختلف، منابع و مطالعه ترکیبات جدا شده از گونه‌های مختلف از این خانواده این فرضیه که ترکیبات موجود در عصاره انزروت دارای ساختار ساپونینی هستند قابل اثبات است. بر این اساس باتوجه به اهمیت حذف لکه‌های مختلف و به‌ویژه لکه‌های چرب از آثار تاریخی و هنری (Jo Dedic, 1996; Stockman, 2007)، هدف تحقیق پیش‌رو، ارزیابی عملکرد عصاره صمغ انزروت در پاکسازی لکه‌های ناشی از اثر دست بر روی کاغذهای تاریخی می‌باشد.

مواد و روش‌ها

الف) مواد: قبلاً اثبات شده است که لکه‌های ناشی از تماس دست در کاغذهای تاریخی ساختاری پروتئینی شبیه به سریشم دارند (Azadi Boyaghchi *et al*., 2017). به همین دلیل برای ساخت لکه از چسب حیوانی سریشم، بزاق دهان و دوده استفاده شد. سریشم خرگوش و دوده روغن بزرک از کارگاه مرمت دانشگاه هنر اصفهان تهیه شده و لکه روی کاغذهای نمونه‌های جدید از ترکیب سریشم خرگوش ۱۰ درصد در آب به مقدار cc ۲۵ + ۲ گرم بزاق دهان + ۰/۰۰۱ گرم دوده روغن بزرک با pH برابر با ۶/۷۵ تهیه گردید. صمغ گیاه انزروت از فروشگاه بانشی در بازار حکیم شیراز تهیه و برای اثبات صحت آن از ماده خشک آن پس از عصاره‌گیری هیدروالکلی طیف مادون قرمز تبدیل فوریه تهیه شد. بدلیل تأکید بر مرغوبیت دانه‌های زرد رنگ انزروت نسبت به دانه‌های قرمز در منابع کهن (Khosravi, 2003)، برای عصاره‌گیری از ذرات زرد رنگ صمغ انزروت استفاده شد.

برای این کار از استخراج به روش خیس کردن[1] استفاده شد (Hajimehdipoor *et al*., 2009; Mazdastan *et al*., 2015). ابتدا دانه‌های کِرم رنگ و روشن صمغ تفکیک و کاملاً ساییده شد تا پودری نرم و یکدست حاصل شود. سپس در ترکیب با پنج حلال آب، اتانول و آب/اتانول به نسبت‌های (۱/۱)، (۷/۳) و (۹/۱) به مدت ۲۴ ساعت بر روی دستگاه لرزاننده[2] قرار گرفت. پس از استخراج ماده مؤثره آن، حلال ترکیب بوسیله خشکاندن عصاره از محیط خارج شده و محصول بدست‌آمده برای تهیه ترکیب مورد نیاز با درصدهای مختلف آماده شد (Khaleghi, 2012; Mirzaei, 2012). از میان حلالهای هیدروالکلی، عصاره حلال با نسبت ۷/۳ به دلیل میزان حلالیت بهتر ماده و نیز دو عصاره حاصل از آب و اتانول برای ارزیابی تأثیر قسمت صمغی و رزینی انزروت برای انجام آزمایش‌ها انتخاب شدند. عصاره‌های حاصل از سه حلال مذکور به نسبت ۲/۵، ۵، ۷/۵ و ۱۰ درصد در حلالشان آماده شده و بر روی کاغذ صافی آهار شده اجرا شد. از کاغذ صافی (فیلتر) مارک سلکتا آلمان برای ساخت نمونه‌ها استفاده شد. پیش از قرارگیری لکه بر سطح کاغذهای صافی، ابتدا عملیات آهاردهی نشاسته گندم بر اساس دستورالعمل‌های تاریخی (Barkeshli, 2004) و مهره‌کشی بر روی آنها انجام شد. سپس ترکیب لکه آماده شده در ابعاد ۳×۵ سانتیمتر بوسیله کاردک بر روی ۱۶ قطعه کاغذ با ابعاد ۷×۱۵ سانتیمتر آغشته شد. پس از ساخت نمونه‌ها، برای پیرسازی تسریعی و شبیه‌سازی آنها با کاغذهای تاریخی، هشت نمونه طبق استاندارد ASTM: D4714 (2007) به مدت ۳۸۴ ساعت تحت تأثیر دمای ۹۰ درجه سلسیوس و رطوبت نسبی ۵۰ درصد قرار گرفتند. پس از پیرسازی، عملیات پاکسازی با حلالهای ۲/۵، ۵، ۷/۵ و ۱۰ درصد عصاره هیدروالکلی و ۲/۵ و ۵ درصد برای عصاره‌های آبی و الکلی انجام شد (جدول ۱). پاکسازی با روش معمول در مرمت اشیاء فرهنگی و با استفاده از اپلیکاتور آغشته به ترکیب انجام شد.

1 - Maceration Extraction

2 - Shaker

جدول ۱- غلظت عصاره صمغ انزروت آزمون شده برای تمیزکاری

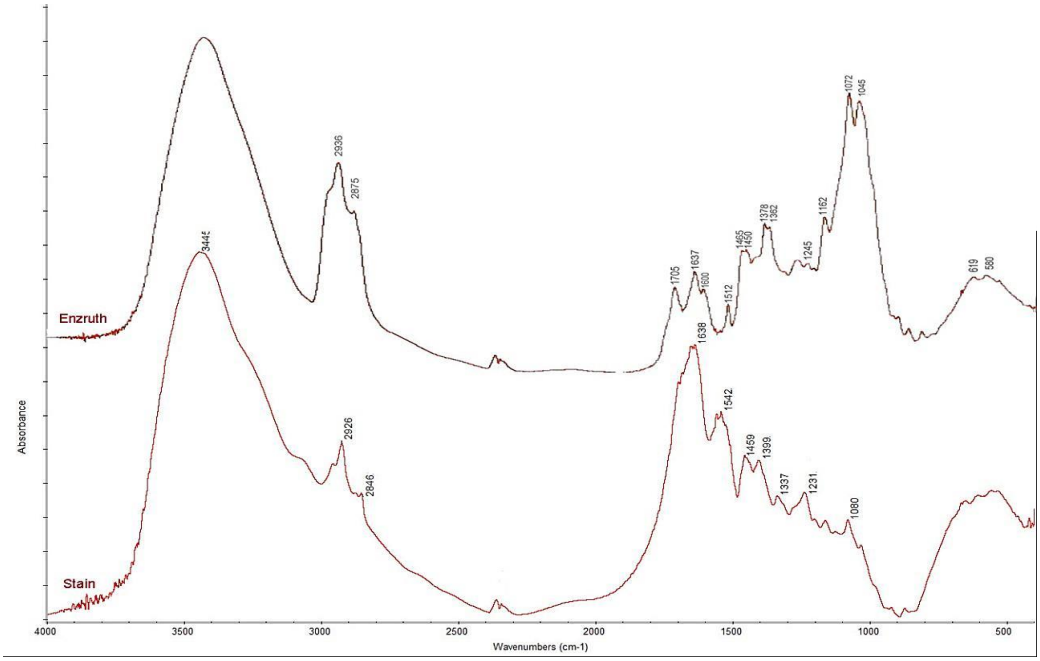
نمونه	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸
درصد عصاره صمغ انزروت	٪۲/۵ هیدروالکلی	٪۵ هیدروالکلی	٪۷/۵ هیدروالکی	٪۱۰ هیدروالکلی	٪۲/۵ آبی	٪۵ آبی	٪ ۲/۵ الکلی	٪۵ الکلی

از آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه برای بررسی ساختار لکه و تطبیق آن با نمونه‌های تاریخی استفاده شد. آزمون‌های رنگ‌سنجی، pHسنجی و بررسی‌های میکروسکپی طی فرایند پاکسازی لکه مورد استفاده قرار گرفت. در نهایت عصاره‌ها با درصدهای مختلف بر روی پنج نمونه از کاغذهای تاریخی لکه‌دار از مجموعه پپدنی فولادشهر آزمون شدند.

ب) روش‌ها: طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه به روش قرص KBr بوسیله دستگاه FTIR Spectrometer، مدل Nicolet Nexus 470 ساخت شرکت Thermo Nicolet آمریکا، متصل به نرم‌افزار OMNIC انجام شد. طیف‌ها طی ۳۲ پیمایش با تفکیک‌پذیری ۴cm^{-1} در محدوده ۴۰۰ تا ۴۰۰۰cm^{-1} ثبت شدند. قبل از هر آنالیز، دستگاه با طیف هوا به‌عنوان زمینه کالیبره می‌شد. از ترازوی دیجیتال Sartorius آلمان مدل LA230S با محدوده توزین ۰-۲۳۰g و دقت ۰/۰۰۰۱ گرم برای توزین میزان صمغ و از دستگاه لرزاننده یونیور شرکت آرین آزما و برای عصاره‌گیری از صمغ به روش خیس کردن استفاده شد. برای سنجش میزان pH صمغ و نمونه‌ها، از pHسنج دیجیتال Metrohm مدل ۷۴۴ استفاده گردید. پیرسازی دما – رطوبت در محفظه آون Memmert ژاپن انجام شد. بررسی تغییرات سطح نمونه‌ها قبل و پس از پاکسازی با لوپ دیجیتال Dino- Lite مدل AM3113 با بزرگنمایی ۲۰ برابر برای نمونه‌های جدید و ۲۰۰ برابر برای نمونه‌های تاریخی و رنگ‌سنجی نمونه‌ها با دستگاه Color Tector Alpha شرکت Salutron آلمان انجام گردید. برای مقایسه تغییرات کلی رنگ نمونه‌ها، میانگین اعداد ثبت شده برای پارامترهای b^* (زردی –آبی) و a^* (قرمزی – سبزی) و L^* (روشنی – تیرگی) قبل و پس از پیرسازی و میزان تغییرات کل براساس فرمول $\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$ محاسبه شد. به‌منظور بررسی میزان تغییرات رنگی نمونه‌های پیرسازی شده قبل و پس از پاکسازی، میانگین تغییر فاکتورهای L^* a^* b^* در هر گروه از نمونه‌ها اندازه‌گیری شد.

نتایج

طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه: طیف مادون قرمز تبدیل فوریه انزروت پس از عصاره‌گیری هیدروالکلی (شکل ۱- بالا) ویژگیهای ساختار ساکاریدی – ترپنوییدی آن را نشان می دهد. جذب در نواحی ۲۹۳۶ cm^{-1}، ۲۸۷۵، ۱۶۳۷، ۱۴۶۵، ۱۲۴۵،۸۳۷ و ۵۲۰ که شاخص‌های مهم تری-ترپنوییدهاست در آن دیده می‌شود (Derrick *et al.*, 2000). همچنین جذب در ۱۵۱۲cm^{-1} می‌تواند ناشی از وجود نیتروژن در ساختار آن باشد. جذب در ۳۴۴۳ cm^{-1}، ۱۷۰۵، ۱۰۷۲ و ۱۳۷۸ نیز می‌تواند مرتبط با ساختار ساکاریدی آن باشد. بنابراین صحت ماده را می‌توان تأیید کرد. طیف مادون قرمز تبدیل فوریه نمونه لکه پیرسازی شده در شرایط دما – رطوبت (شکل ۱-پایین) همسانی با بیشتر نمونه‌های تاریخی مطالعه شده را نشان می‌دهد (Azadi Boyaghchi *et al.*, 2017).

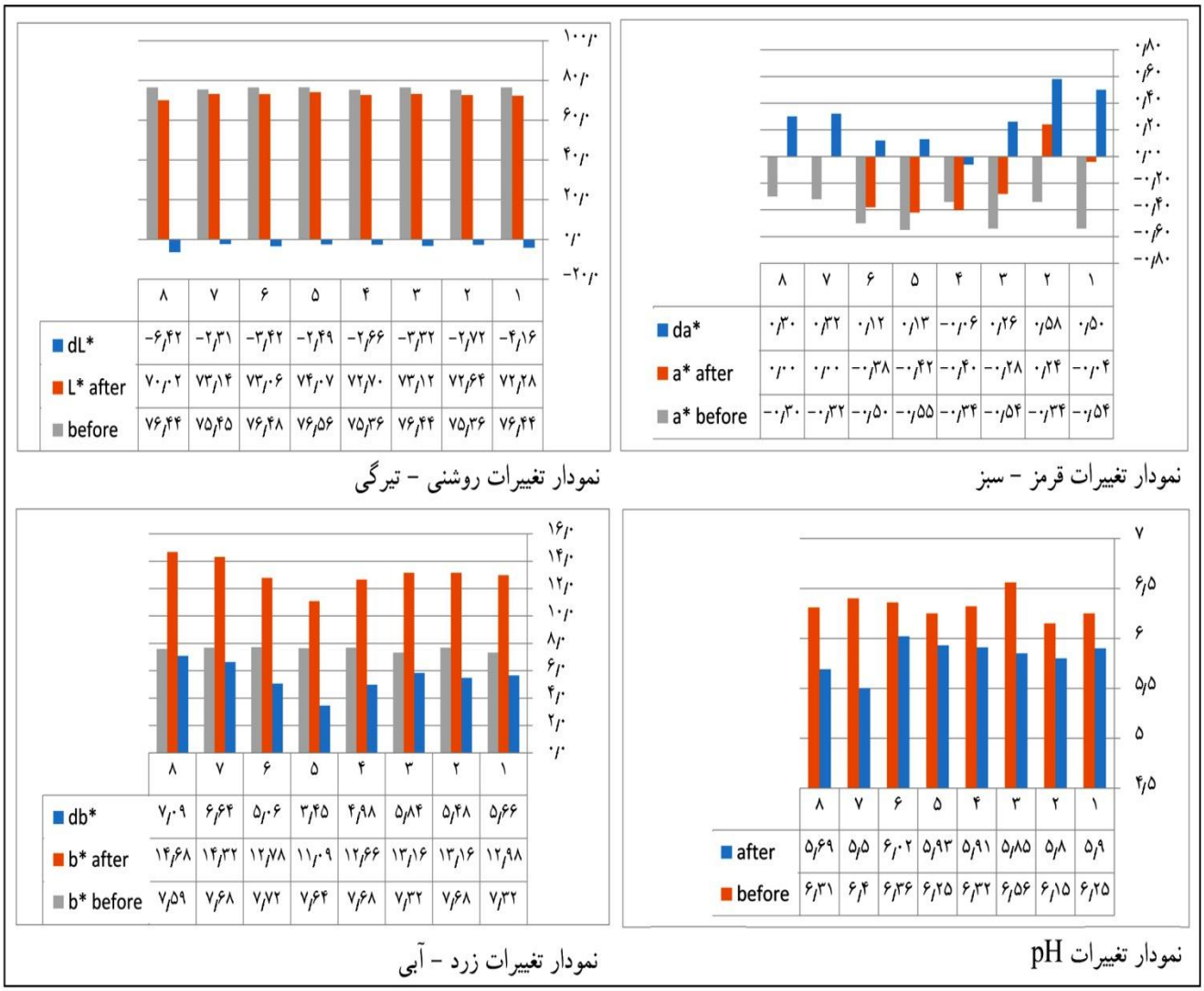


شکل ۱- بالا: طیف مادون قرمز تبدیل فوریه انزروت پس از عصاره‌گیری هیدروالکلی، پایین: طیف مادون قرمز تبدیل فوریه نمونه چرکی پس از پیرسازی تسریعی

جذب ضعیف در نواحی $۱۰۲۷cm^{-1}$، ۱۰۸۰، ۱۱۶۳ و ۱۲۳۱ می‌تواند ناشی از ارتعاشات کششی C-N باشد که در آمینهای آلیفاتیک به شکل ضعیف در این نواحی پدیدار می‌شوند. جذب ضعیف در نواحی $۱۳۳۷cm^{-1}$، ۱۳۹۹ و ۱۴۵۹ می‌تواند ناشی از ارتعاشات CH باشد. نوار جذب ناحیه $۱۵۴۲cm^{-1}$ ناشی از ارتعاشات کششی CN و خمشی NH است. نوار جذب قوی در ناحیه $۱۶۳۷\ cm^{-1}$ ناشی از NH_2 خمشی و C=O کششی، جذب کشیده در حدود cm^{-1} ۲۰۶۰ ناشی از نمک‌های آمین و دو جذب اختصاصی CH در $۲۸۴۷\ cm^{-1}$ و ۲۹۲۱ و نیز $۳۴۴۳\ cm^{-1}$ ناشی از OH بوده (Duckett and Gilbert, 1999; Pavia *et al*, 2006; Silverestein and Webster, 2006) و همانند نمونه‌های تاریخی گزارش شده هستند (Azadi Boyaghchi *et al.*, 2017). بنابراین می‌توان نمونه‌های پیر شده را نزدیک به نمونه‌های تاریخی دانست.

رنگ‌سنجی: بررسی نمونه‌ها پس از پیرسازی (شکل ۲) نشان می‌دهد که تغییرات فاکتور روشنی – تیرگی به سمت تیرگی است و همه نمونه‌ها اندکی تیره شده‌اند. تغییرات فاکتور زردی – آبی افزایش زردی و تغییرات فاکتور سبزی – قرمزی افزایش قرمزی را در نمونه‌ها نشان می‌دهد. بنابراین نمونه‌ها زردتر و تیره‌تر از قبل هستند.

سنجش میزان pH: pH نمونه‌ها قبل از پیرسازی بین ۶/۵۶ تا ۶/۱۵ بود و pH بیشتر نمونه‌ها پس از پیرسازی تقریباً در محدوده ۵/۵ و ۶ قرار داشتند. این میزان کاهش در نتیجه فرایند پیرسازی تسریعی کاغذ قابل پیش‌بینی است (شکل ۲). با توجه به نتایج ذکرشده، عملیات پاکسازی و ارزیابی میزان تأثیر عصاره صمغ انزروت بر روی نمونه‌های پیرسازی شده در شرایط دما- رطوبت اجرا و بررسی شد.

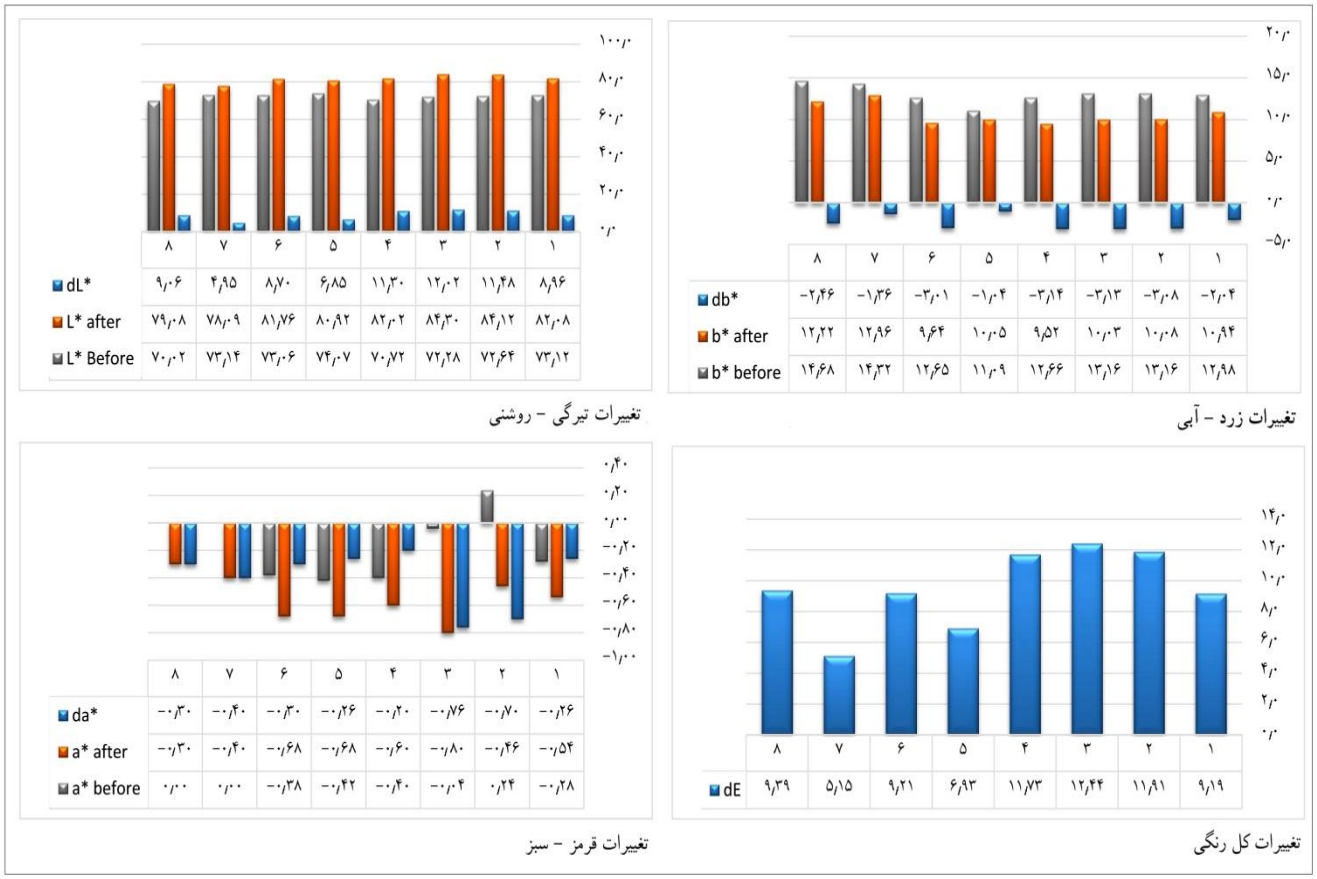


شکل ۲- نمودار تغییرات رنگی و **pH** نمونه‌ها قبل و پس از پیرسازی

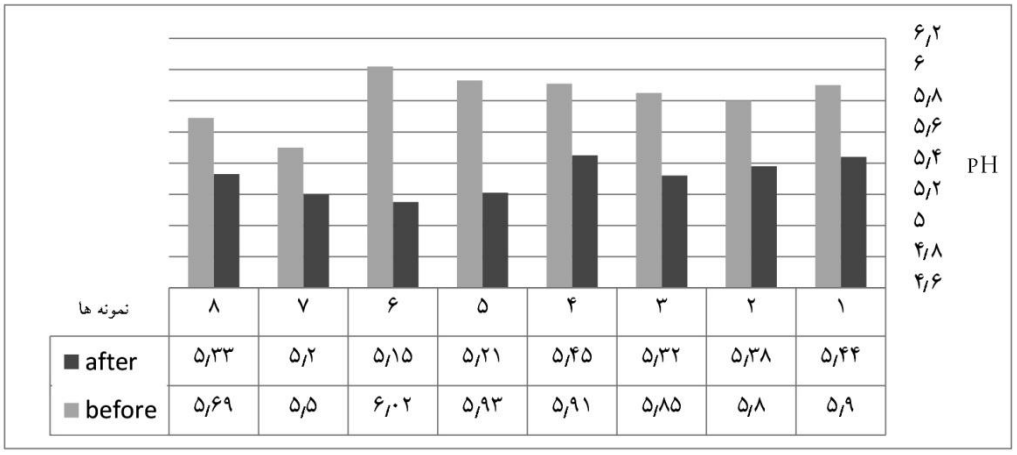
بررسی نمونه‌ها قبل و پس از پاکسازی (رنگ‌سنجی، تصاویر میکروسکپی، pH)

براساس نتایج به‌دست‌آمده از میزان فاکتور L^* (روشنی تیرگی)، نمونه‌های ۲، ۳، ۴، ۶ و ۸ نسبت به نمونه ۱، ۵ و ۷ قبل از پاکسازی تیره‌تر هستند. نمونه ۳ که با غلظت ۷/۵ درصد عصاره هیدروالکلی پاکسازی شده، بیشترین میزان تغییرات را در فاکتور L^* نشان می‌دهد. کمترین میزان تغییرات در نمونه پاک شده با ۲/۵ درصد عصاره الکل دیده می‌شود. البته هرچه درصد عصاره در ترکیب هیدروالکلی از ۷/۵ درصد بیشتر یا کمتر شده اثر حلالیت آن بر لکه کمتر شده است. در مورد عصاره تهیه شده در آب و نیز الکل، افزایش مقدار عصاره باعث افزایش قدرت پاکسازی ترکیب شده است، اما در قیاس با نمونه مشابه هیدروالکلی تأثیر کمتری داشته است. در مورد تغییرات فاکتور a^* نیز تقریبا نتایجی نزدیک به فاکتور L^* اخذ شده و بیشترین میزان تغییرات اختصاص به عصاره هیدروالکلی ۷/۵ درصد دارد. هرچند در این مورد کمترین تغییرات نیز به این دسته تعلق داشته و متعلق به عصاره هیدروالکلی ۱۰ درصد است. نکته مهم اینکه در تمام نمونه‌ها میزان سبزی کاهش یافته اما در عصاره

هیدروالکلیِ ۵ درصد، این مقدار افزایش یافته است. بررسی تغییرات فاکتور *b نشان‌دهنده کاهش میزان زردی در تمام نمونه‌هاست که بیشترین میزان با اعداد نزدیک ۳/۱۳ و ۳/۱۴ متعلق به عصاره هیدروالکلی ۷/۵ و ۱۰ درصد است. تغییرات کل (ΔE) نیز نشان می‌دهد که بیشترین تغییرات با تمیزکاری با عصاره هیدروالکلی بیش از ۵ درصد حاصل شده است (شکل ۳). pH نمونه‌ها پس از پاکسازی در محدوده ۵/۱۵ تا ۵/۷۰ ارزیابی شد که نسبت به قبل از پاکسازی، اندکی کاهش یافته است (شکل ۴). بررسی میکروسکپی نمونه‌ها نیز نتایج حاصل از رنگ‌سنجی را تأیید می‌کند (شکل ۵). بنابراین تمیزکنندگی عصاره هیدروالکلی نسبت به دو نمونه دیگر مناسب ارزیابی می‌شود.

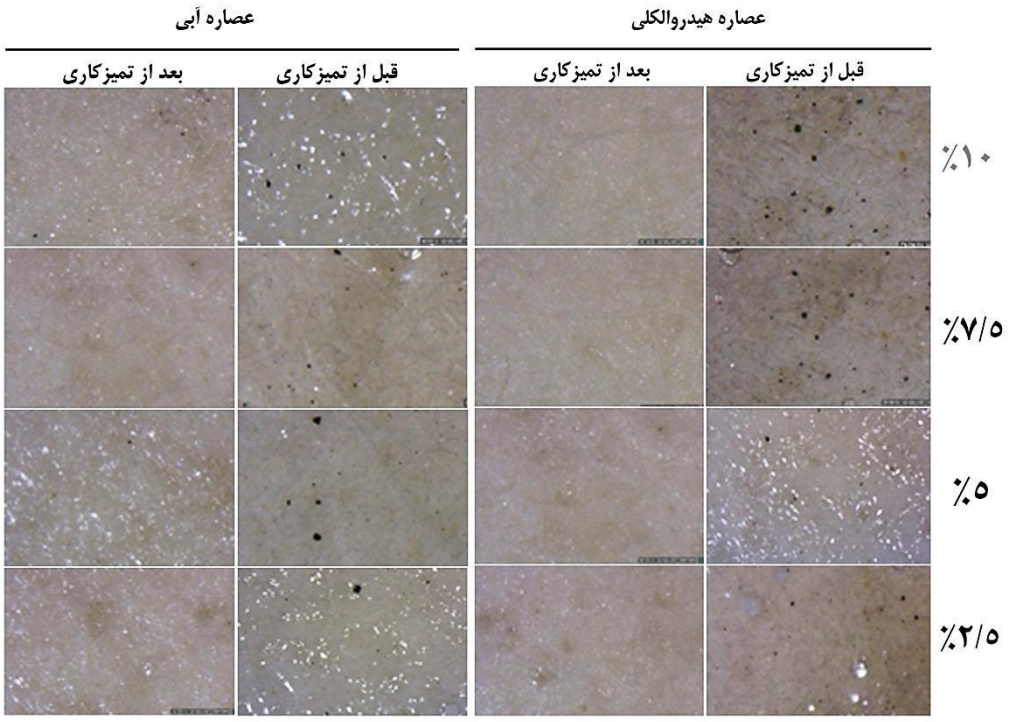


شکل ۳- نمودار تغییرات رنگی نمونه‌ها قبل و پس از پاکسازی



نمونه ها	۸	۷	۶	۵	۴	۳	۲	۱
after	۵٫۳۳	۵٫۲	۵٫۱۵	۵٫۲۱	۵٫۴۵	۵٫۳۲	۵٫۳۸	۵٫۴۴
before	۵٫۶۹	۵٫۵	۶٫۰۲	۵٫۹۳	۵٫۹۱	۵٫۸۵	۵٫۸	۵٫۹

شکل ۴- نمودار تغییرات pH نمونه‌ها قبل و پس از پاکسازی

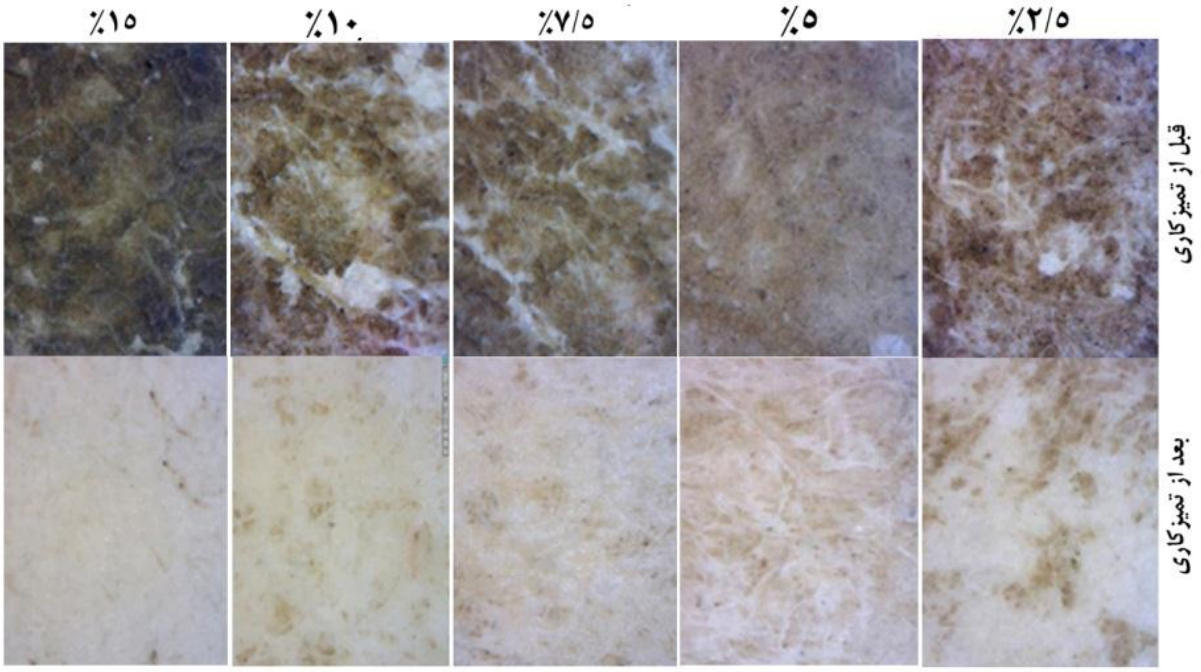


شکل ۵- تصاویر میکروسکپی نمونه‌های پیرسازی شده قبل و پس از تمیزکاری با بزرگنمایی ۲۰ برابر

پاکسازی نمونه‌های کاغذ تاریخی

برای اجرای عملیات پاکسازی نمونه‌های تاریخی، عصاره هیدروالکلی انزروت با توجه به نتایج بهتر در نمونه‌های جدید، مورد آزمون و مقایسه قرار گرفت. برای ارزیابی تأثیر تمیزکنندگی عصاره هیدروالکلی انزروت بر سطح نمونه‌های تاریخی، پنج تکه کاغذ تاریخی از نمونه‌های موزه خصوصی

پیدنی فولادشهر انتخاب و با غلظت‌های مختلفی از عصاره تمیز شد. به‌طوری‌که با مشاهده تصاویر میکروسکپی قدرت تمیزکاری عصاره را در غلظت‌های بیش از ۷/۵ درصد می‌توان مطلوب و قابل قبول ارزیابی کرد (شکل ۶). با توجه به جرم لکه مورد نظر، با افزایش غلظت تا ۱۵درصد، نتیجه تمیزکاری لکه روی سطح عالی ارزیابی می‌شود.



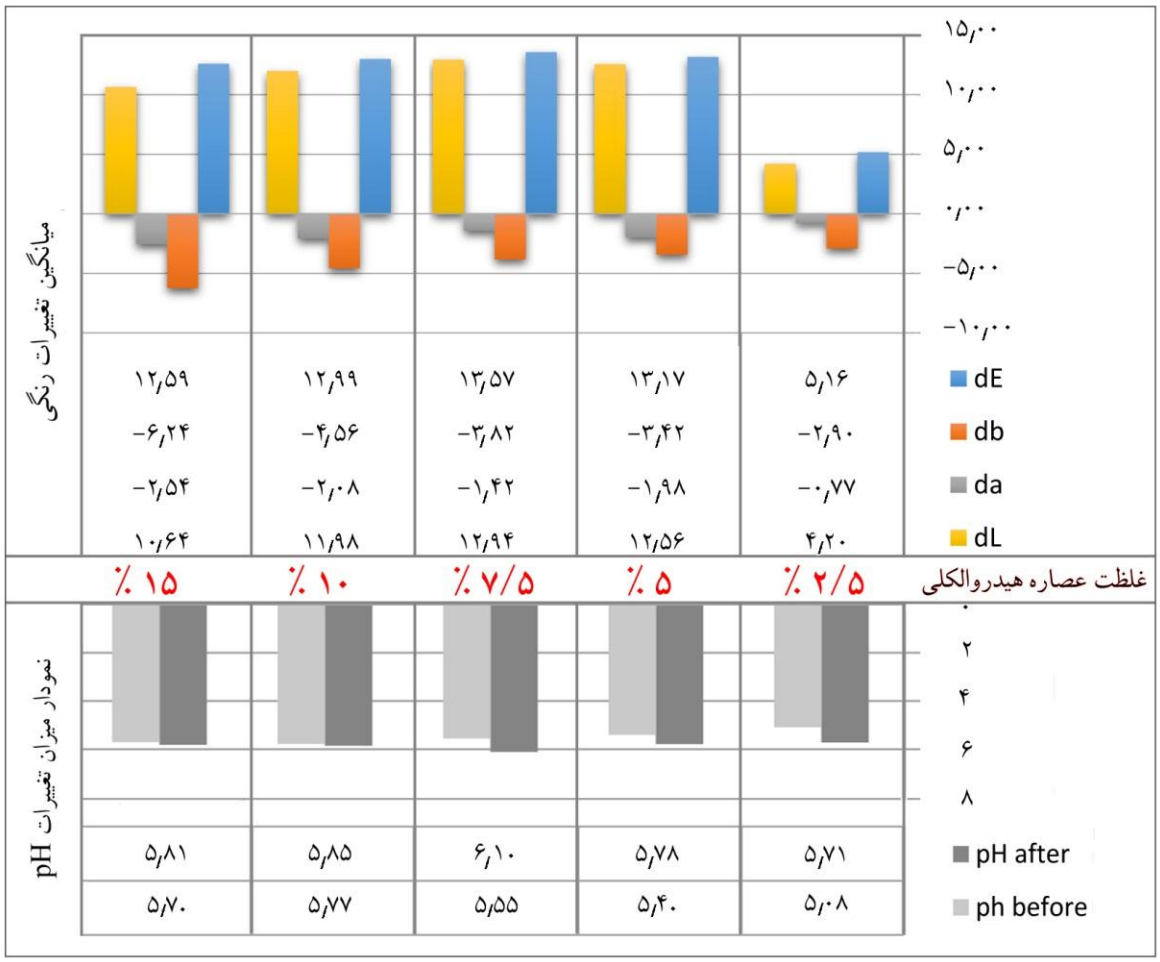
شکل ۶- تصاویر میکروسکپی نمونه‌های تاریخی قبل و پس از تمیزکاری با بزرگنمایی ۲۰۰ برابر

بررسی میزان تغییرات رنگی و pH نمونه‌های تاریخی

قبل از پاکسازی میزان فاکتور L^* در نمونه‌ها نشان‌دهنده تیرگی است. میزان فاکتور a^* (سبز به قرمز) در نمونه‌ها پس از پاکسازی کاهش یافته و نشان‌دهنده کاهش قرمزی است، در نتیجه نمونه‌ها اندکی روشن‌تر شده‌اند. در مورد فاکتور b^* (زرد تا آبی) نیز باید گفت به‌ترتیب در نمونه‌های ۵،۱،۴،۲،۳ کاهش یافته، در نتیجه همه نمونه‌ها روشن شده و رو به کاهش زردی می‌باشند. میزان کل تغییرات رنگی (E) در نمونه‌های تاریخی، نتایج حاصل از بررسی نمونه‌های جدید را تأیید می‌کند. به‌نحوی‌که بیشترین تغییرات رنگی متعلق به عصاره ۷/۵ درصد است (جدول ۲ و شکل ۷). با توجه به عدم یکسانی رنگی کاغذهای تاریخی و جدید، نمی‌توان به دنبال کشف رابطه مستقیمی بین نتیجه رنگ‌سنجی در نمونه‌های جدید و تاریخی بود. اما در هر دو نتایج تمیزکاری نشان از کاهش شدت رنگی و تیرگی به سمت تعادل بوده و نشان‌دهنده روشن‌تر شدن نمونه‌هاست. pH نمونه‌ها قبل از پاکسازی بین ۵/۰۸ تا ۵/۷۷ بوده است و پس از پاکسازی تقریباً در محدوده ۵/۷۱ تا ۶/۱۰ قرار دارد، در نتیجه عصاره صمغ انزروت باعث اسیدی شدن کاغذ نمی‌شود (شکل ۷).

جدول ۲- مشخصات رنگی نمونه‌های تاریخی قبل و پس از تمیزکاری با غلظت‌های مختلف از عصاره هیدروالکلی

پس از پاکسازی				قبل از پاکسازی			
ΔE	b	a	L	b	a	L	غلظت عصاره
۴/۲۰	۱۹/۲	۳/۶۳	۶۹/۷۶	۲۲/۱	۴/۴	۶۵/۵۶	٪۲/۵
۱۲/۵۶	۱۷/۹۸	۴/۲۲	۶۸/۷۸	۲۱/۴	۶/۲	۵۶/۲۲	٪۵
۱۲/۹۴	۱۶/۷۸	۲/۲۲	۷۶/۹۴	۲۰/۶	۳/۶۴	۶۴	٪۷/۵
۱۱/۹۸	۱۸/۶۸	۲/۴۶	۷۳/۵	۲۳/۲۴	۴/۵۴	۶۱/۵۲	٪۱۰
۱۰/۶۴	۱۹/۲۲	۲/۵۴	۷۵/۳۶	۲۵/۴۶	۵/۰۸	۶۴/۷۲	٪۱۵



شکل ۷- میانگین تغییرات رنگی و **pH** نمونه‌های تاریخی قبل و پس از تمیزکاری با غلظت‌های مختلف از عصاره هیدروالکلی

بحث

نتایج حاصل از رنگ‌سنجی و مطالعات میکروسکپی قبل و پس از پیرسازی و پاکسازی نمونه‌های کاغذ آغشته به لکه دست نشان داد که عملکرد عصاره هیدروالکلی با نسبت ۳ قسمت آب و ۷ قسمت اتانول در تمیزکاری بهتر از عصاره تهیه شده در آب یا اتانول به تنهایی است. همچنین آزمون غلظت‌های مختلف از عصاره هیدروالکلی صمغ انزروت نشان داد که بهترین نتایج از غلظت ۷/۵ درصد بدست می‌آید. بررسی‌های میکروسکپی و کنترل pH پیش و پس از تمیزکاری، پاکسازی کامل لکه را بدون کاهش pH نشان می‌دهد و می‌توان نتیجه گرفت که این محلول اثر اسیدی بر روی کاغذ نخواهد داشت. در نهایت می‌توان نتیجه گرفت که بررسی‌های انجام شده بر ارزیابی عملکرد عصاره صمغ انزروت بر تمیزکاری لکه‌های ناشی از دست در کاغذهای تاریخی، آن را ماده‌ای مناسب برای این کار نشان می‌دهد.

منابع مورد استفاده

-AIC-BPG, 1992. Surface cleaning, adhesives, paper conservation catalogue, book and paper group AIC: Washington DC. Available at: http://cool.conservation-us.org/coolaic/sg/bpg/pcc/14_surface-cleaning.pdf. (Accessed: 2018. 03. 04)

-Aeinehchi, Y., 1984, Medicinal Plants and Medicinal Plants of Iran, Tehran University, 796 p.

-Alighannadi, A., 1989. Investigation of anti-sickle drugs in Iranian traditional medicine and preparation of a suitable drug formulation. PhD thesis in pharmacy, Isfahan University of Medical Sciences, 80 p.

-Amin, Gh., 2004, The Most Traditional Iranian Herbs. Tehran University of Medical Sciences, 300 p.

-ASTM D4714-96, 2007. Standard test method for determination of effect of moist heat (50 % relative humidity and 90c) on properties of paper and board (Withdrawn 2010), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2007. Available at: https://www.astm.org/Standards/D4714.htm (Accessed at 2018.04.02)

-Azadi Boyaghchi, M., Nemati Babaylou, A. and Mosavi Majd A., 2017, Identification of the stain structure caused by hand contact on historical papers of the pebdeni museum of old manuscripts. Jurnal of Research in Archaeometry, 3 (2): 31-44.

-Barkeshli, M., 2004. Historical and scientific investigation on sizing materials used in persian miniatures and manuscripts. AYENEY-E MIRAS, 35: 307-324.

-Derrick, M. R., Stulik, D. and Landry, J. M. (2000). Infrared Spectroscopy in Conservation Science. Getty Publications, 235p.

-Duckett, S. and Gilbert, B., 1999. Foundations of Spectroscopy. Translated by M. Hoseini and E. Alipour, Jahade Daneshgahi of Amir Kabir University, 162 p.

-Geiger, T. and Michel, F., 2005. Studies on the polysaccharide JunFunori used to consolidate matt paint. Studies in conservation, 50(3): 193-204.

-Hajimehdipoor, H., Khanavi, M., Shekarchi, M., Abedi, Z. and Pirali Hamedani, M., 2009. Investigation of the best method for extraction of phenolic compounds from Echinaceae Purpurea L. (Moench). Journal of Medicinal Plants. 4 (32): 145-152.

-Hajisharifi, 2005, Secrets of Medicinal Plants, Tehran: Hafez Novin, 1142 p.

-Heravi, A., 1993. Resale-ye medad-al khotot: 99-114. In: Mayel Heravi N. (Ed.), Book Decorating in Islamic Civilization. Astane Qods, Mashhad, 1048+91p.

-Jo Dedic, B., 1996. Stain removal for washable fabrics, Available at: https://franklin.ca.uky.edu/files/fcs2-840_stain_removal_for_washable_fabrics.pdf (Accessed at: 2018.06.02)

-Karimy, A. and Holakooei, P., 2015. Micro-Raman spectroscopy for non-invasive study of Persian binding mediums, Marammat va Memari-e Iran. 1 (8): 19-32.

-Karimy, A. and Hoseini, M., 2013, Binding mediums in old persian technical painting and calligraphy treatises, Journal of Visual and Applied Arts, 5(10), 63-80.

-Khaleghi, E., 2012. Feasibility of application of enzaruth gum extract in cleaning of surfaces of oil painting on canvas. MA Thesis in Conservation of Cultural Objects, Art University of Isfahan, 112 p.

-Khosravi, S.M., 2003. Medicinal Plants (and their Application for Different Illnesses in Traditional Medicine). Tehran: Alamgir, 262 p.

-Malekian, H., 2000. Review on conservation and restoration of manuscripts and historical documents. PAYAM-E BAHARESTAN, 7: 46-53.

-Mazdastan, S., Ebrahimzadeh, M.A. and Khalili, M., 2015. Comparing the impact of different extraction methods on antioxidant activities of Myrtle (Myrtus Communis L.). Journal of Mazandaran University of Medical Sciences, 25: (127) 10-24.

-Mazzuca, C., Micheli, L., Carbone, M., Basoli, F., Cervelli, E., Iannuccelli, S. and Palleschi, A., 2014.

Gellan hydrogel as a powerful tool in paper cleaning process: a detailed study. Journal of colloid and interface science, 416: 205-211

-Mirzaei, Sh., 2012. Investigation of flaking in a Safavid miniature belongs to Reza Abbasi museum and presentation of suitable consolidation method. MA Thesis in Conservation of Cultural Objects, Art University of Isfahan, 114 p.

-Mohammadifar, M.A., Musavi, SM., Kiumarsi, A. and Williams, PA., 2006. Solution properties of Tragacanthin (water-soluble part of gum Tragacanth exudate from Astragalus Gossypinus). International Journal of Biological Macromolecules, 38: 31-9.

-Ormsby, B.A., Townsend, J.H., Singer, B.W. and Dean, J.R., 2005. British watercolor cakes from the eighteenth to the early twentieth century. Studies in conservation, 50(1): 45-66.

-Pavia, D.L., Lampman, G.M. and Kriz, G.S., 2010. Introduction to Spectroscopy, a Guide for Student of Organic Chemistry. Translated by Barahman Movaseq, Tehran: Elmi va Fanni Publication, 674 p.

-Porter, Y., 1992. Peinture et Arts du Livre: Essai Sur la Litterature Technique Indo –Persane. Translated by Zeynab Rajabi, Tehran: MATN Publication, 604 p.

-Sadghi Beyg-e Afshar, 1993. Qanoon-al sovar: 344-356. In: Mayel Heravi N. (Ed.), Book Decorating in Islamic Civilization. Astane Qods, Mashhad, 1048+91p.

-Samsam Shariat, S.H., 2003. Selective Medical Plants. Isfahan, Mani Publication, 1034 p.

-Silverstein, R. and Webster, F.X., 2006, Spectrometric Identification of Organic Compounds (6th Edition). Translated by M. Mirmohammad Sadeghi and MR. Saeidi, University of Isfahan, 572 p.

-Stockman, D., 2007. Treatment options for oil stains on paper. The book and paper group annual, 26: 115-26.

Evaluating the performance of enzruth gum extract in removal of stains from historical papers caused by hand contact

M .Azadi Boyaghchi[*1], A .Nemati Babaylou[2] and A. Mosavi Majd[3]

1*- Corresponding Author: Associate Professor, Faculty of Conservation, Art University of Isfahan, Isfahan, Iran, Isfahan, Iran, Email: m.azadi@aui.ac.ir

2-Assistant Professor, Faculty of Applied Arts, Tabriz Islamic Art University, Tabriz, Iran

3-MA. In Conservation of Cultural Properties, Faculty of Conservation, Art University of Isfahan, Isfahan, Iran

Received: Feb., 2020 Accepted: May, 2020

Abstract

Cleaning of paperwork and documents is one of the main steps in protecting and restoring of cultural properties. Considering the fact that the stains generated by hand contact due to numerous pages turning of books on the surface of the paper, the appearance and aesthetics of the book pages are distorted. It also chemically degrades cellulose fiber. Therefore, removing such stains is important in the process of protecting paper documents. Different chemical materials and methods are used to remove various stains on paper, including organic solvents which are flammable and toxic. Therefore, the use of some methods and materials for paperwork, as well as the health of restorers and even the environment, are hazardous. This research evaluates the Enzruth gum extract at different concentrations for removing stains generated due to hand contact, based on the advice of ancient texts,. Maceration (soaking) method was used to extract gum. Fourier transform infrared spectroscopy was used to evaluate the historical samples and colorimetric, pH-meter methods, macroscopic and microscopic observations with a digital loop were used to evaluate the detergent rate of the extract. The results of observations and calculations of color variations and acidity indicate the cleansing power of the hydro-alcoholic extract of Enzruth gum with an increase in its concentration with respect to the stain density. Thus, a more favorable and acceptable cleansing can be evaluated that by increasing the concentration up to 15 percent depending on the stain density, a better and more acceptable cleaning can be achieved. Evaluation of the performance of the extract on historical samples shows that it is a suitable extract for this work that can remove the thickest stains caused by hand contact in the historical papers without damage to the paper and the conservator.

Keywords: Enzruth, cleanup, stains caused by hand contact, historical paper, colorimetry, FTIR.