نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ
Journal of Studies in Color World
www.jscw.icrc.ac.ir

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری
پژوهشگاه رنگ

www.jscw.icrc.ac.ir @ دسترسی آنلاین
نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ/ ۱۲، (۱۴۰۱)۱، ۵۰-۳۷
نوع مقاله: مروری
دسترسی آزاد

مروری بر ساختار شیمیایی، کاربرد و روش‌های شناسایی چسب‌های کازئینی در آثار تاریخی

حامد یعقوب‌زاده[۱]، مهدی رازانی[۲]*

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده حفاظت آثار فرهنگی، گروه مرمت و باستان سنجی، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، ایران، صندوق‌پستی: ۵۱۶۴۷۳۶۹۳۱.

۲- دانشیار، دانشکده حفاظت آثار فرهنگی، گروه مرمت و باستان سنجی، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، ایران، صندوق‌پستی: ۵۱۶۴۷۳۶۹۳۱.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:
تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۵/۲۷
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۸/۲۲
در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۱/۰۳/۳۰
شاپا چاپی: ۲۲۵۱-۷۲۷۸
شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۲۲۳

DOR: 20.1001.1.22517278.1401.12.1.3.8

واژه‌های کلیدی:
حفاظت و مرمت
کازئین
شیر
افزودنی
پوشش‌دهی
میسل کازئین

چکیده

کازئین یکی از پروتئین‌هایی است که همواره رد و نشان استفاده از آن در آثار تاریخی دیده‌شده است. کازئین را از شیر پستانداران به‌خصوص شیر گاو استخراج کرده و در کاربردهای هنری همانند: بست نقاشی، آهار کاغذ، پوشش‌دهی چوب‌ها، افزودنی در ملاط‌های گچی و یا به‌عنوان چسب در حوزه حفاظت و مرمت استفاده می‌شود. هدف از انجام این پژوهش معرفی کاربردهای کازئین، نحوه ساخت این ماده به‌عنوان چسب، ساختارشناسی کازئین و درنهایت معرفی روش و آنالیزهای شیمیایی برای شناسایی این ماده طبیعی در آثار تاریخی است. طبق یافته‌های این پژوهش مشخص گردید: الف: ترکیب مناسب برای ساخت این نوع چسب از کازئین، آهک هیدراته، اکسیدهای سدیم و اکسید سیلیکات، نمک‌های فلزی و آب است ب: ساختار کازئین بیشتر به‌صورت کروی بوده و دارای بخش آب‌دوست و آب‌گریز است که باعث ایجاد ضدآبی در برخی از آثار تاریخی مانند نقاشی می‌شود ج: آنالیزهای دستگاهی مانند طیف‌سنجی رامان، کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی جرمی (GC-MS)، کروماتوگرافی لایه‌نازک (TLC) و روش‌های شیمی تر (آزمون نقطه‌ای) مانند آزمون نین هیدرین و آزمون بیوره در جهت شناسایی پروتئین به‌خصوص کازئین بیشترین کاربرد را دارد.

***Corresponding author: m.razani@tabriziau.ac.ir**

This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

available online @ www.jscw.icrc.ac.ir
Journal of Studies on Color World, 12, 1(2022), 37-50
Article type: Review article
Open access

A Review of the Chemical Structure, Applications and Methods of Identifying Casein Adhesives in Historical Properties

Hamed Yagubzadeh[1], Mehdi Razani[2]*
Faculty of cultural materials conservation, Tabriz Islamic Art University, P. O. Box: 5164736931, Tabriz, Iran.

ARTICLE INFO

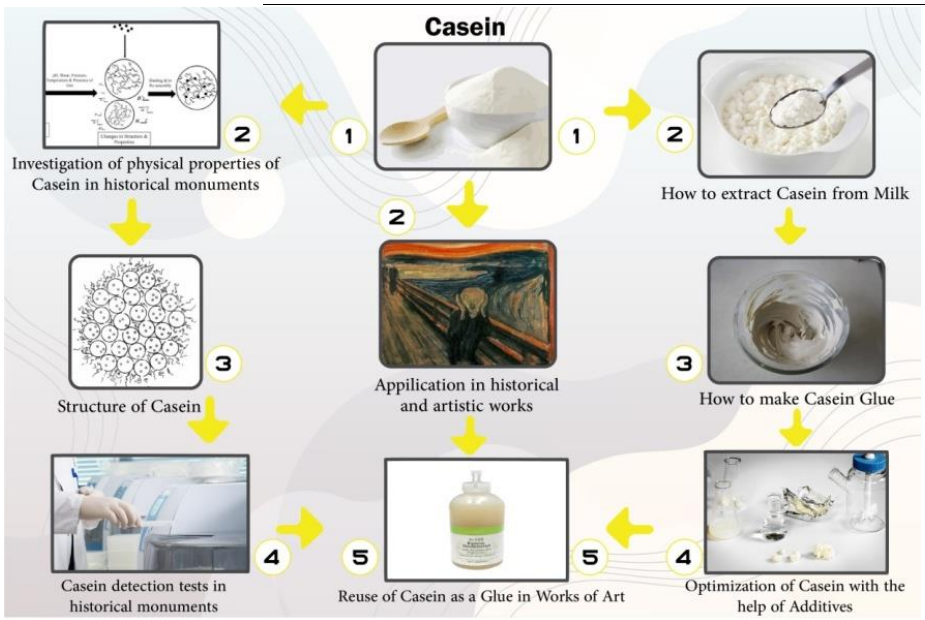
Article history:
Received: 18-08-2021
Accepted: 13-11-2021
Available online:20-06-2022
Print ISSN: 2251-7278
Online ISSN: 2383-2223

DOR: 20.1001.1.22517278.1401.12.1.3.8

Keywords:
Conservation and Restoration
Casein
Milk
Additive
Coating
Casein micelles

ABSTRACT

Casein is one of the proteins that have been used historically, and traces of its use have been visible throughout history. Casein is extracted from mammalian milk, especially cow's milk, and is used in works of art such as painting staples, paper slats, wood veneers, additives in gypsum mortars, or as an adhesive in the field of conservation and restoration. This study aimed to introduce the applications of casein, how to make adhesive from this material, the structural properties, and finally, methods and chemical analysis introduced to identify this natural substance in historical works. According to the findings of this study, it was determined: A: casein, hydrated lime, sodium oxides and silicates, metal salts, and water are suitable compounds for making casein glue B: casein structure is more spherical and has a hydrophilic and hydrophobic part which causes waterproofing in some historical works such as paintings. c: instrumental analyzes such as Raman spectroscopy, gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), thin-layer chromatography (TLC), and more chemical methods (Spot test) such as Ninhydrin test and Biore test is applicable to identify proteins, especially casein.



*Corresponding author: m.razani@tabriziau.ac.ir

This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

۱- مقدمه

هرساله حدود ۱۸ درصد از شیرهای تولیدشده به علت نبود امکانات کافی برای نگهداری و استفاده، فاسد می‌شوند [۱] با توجه به این عامل لازم است استفاده بیشتری ازاین‌گونه مواد صورت گیرد تا میزان هدر رفت شیر به حداقل خود برسد. کاربردی که می‌توان برای این شیر بیان کرد ساخت کازئین شیر و استفاده از آن به‌عنوان چسب، بست و پوشش‌دهنده در حوزه هنر است. چسب‌های کازئینی از شیر پستانداران به‌خصوص شیر گاو استخراج می‌شوند؛ به علت خاصیت کلوئیدی (چسب سان) [۲] شیر، پتانسیل مناسب برای استفاده به‌عنوان چسب در حوزه هنر و حفاظت و مرمت وجود دارد، کازئین موجود در شیر به علت ویژگی‌هایی مانند حساسیت به pH به‌راحتی با افزودن محلول‌های اسیدی به‌سرعت از ساختار ترکیبی شیر جداشده و به‌صورت رسوب و در محلول شیر دیده می‌شود، با بهینه‌سازی کازئین رسوب شده می‌توان چسبی مناسب را تهیه‌کرده و در صنایع مختلفی از جمله آثار هنری، حوزه حفاظت و مرمت آثار تاریخی و مواد غذایی به‌کار برد. کازئین ساختاری پروتئینی دارد با تجمع پروتئین‌ها در کنار هم یک ابر مولکول کازئین و به‌عبارتی‌دیگر میسل کازئین به شکل کروی تشکیل می‌شود این ابر مولکول‌ها یک بخش آب‌دوست و یک بخش آب‌گریز را دارد [۴، ۳]. کازئین و دیگر مواد طبیعی در نقاشی، اسناد و کتب تاریخی به‌عنوان چسب استفاده متداولی دارد [۵]؛ حال برای حفاظت و مرمت این طیف از آثار هنری، نیاز است که شناخت دقیق از خواص مواد بیان‌شده انجام گیرد تا حفاظت‌گر بتواند با تحلیل داده‌ها حاصل از شناخت چسب‌های طبیعی یک مسیر مناسب در جهت حفاظت و مرمت این‌گونه آثار به دست آورد. بررسی ساختار، معرفی کاربردهای کازئین، روش تهیه و ساخت مناسب این چسب و درنهایت شناساندن آنالیزهای دستگاهی برای تشخیص پروتئین‌ها به‌خصوص کازئین در نمونه‌های تاریخی از اهداف و پرسش‌های این پژوهش است. استفاده از کازئین شیر به‌عنوان چسب در جهان سابقه طولانی دارد برای مثال استفاده از این ماده به‌عنوان چسب و بست در زمان مصر باستان [۶] قابل ذکر است و یا در فلات ایران بهره‌گیری از کازئین با کاربری چسب و بست در مصالح سنتی متداول بوده است برای اثبات این سخن می‌توان به یک بیتی از شعر نظامی که کاربرد کازئین شیر به‌عنوان چسب و پوشش‌دهنده یاد می‌کند اشاره نمود. " صقلش از مالش سریشم و شیر، گشته آیینه‌وار و عکس‌پذیر [۷] این گفته فن شناسانه حاکی از آن است که طیف گسترده‌ای از مواد و مصالح مانند شیر و سریشم در کنار یکدیگر در ساخت دیواره ها و آرایه‌های گچی مورد استفاده بوده است که امروزه دیگر این کاربری‌ها فراموش شده‌اند ازاین‌رو جهت احیای دوباره مصالح سنتی باکیفیت پژوهش در این حوزه ضرورت دارد.

پژوهش‌های مختلفی درباره کاربردهای کازئین منتشرشده است از جمله این پژوهش‌ها استفاده کازئین در حوزه مواد غذایی و همچنین ارتباط و تأثیر این ماده پروتئینی با پلی ساکارید در جهت بهبود و ارتقای صنایع تولید مواد غذایی بیان کرده و یا در مقالاتی دیگر ارتباط کازئین با پکتین و فعل‌وانفعالات میان این دو ماده را در جهت استفاده در صنایع مختلف به‌عنوان پوشش‌دهنده، ساخت نانو ذرات و هیدروژل‌ها قابل‌بحث می‌داند [۸، ۹]. میسل‌های کازئین درواقع نوعی محفظه آب‌گریز و نانوساختار اند که به صورت طبیعی تولیدشده و حاوی موادی مانند پروتئین، کلسیم و فسفات هستند پژوهش‌های منتشر شده در جهت اصلاح نانو میسل‌های کازئین برای به کارگیری خواص آنها در آب‌گریز نمودن صنایع غذایی لبنی بدون افزودن چربی در محصولات حاکی از کاربری آن است [۱۰]. نقاشی‌های سه پایه‌ای به‌طورمعمول از چندین بخش و لایه تشکیل می‌شوند که حضور مواد پروتئینی در این‌گونه نقاشی‌ها بسیار محتمل است ولی به دلیل حضور دیگر مواد که باعث ایجاد پیچیدگی ساختار می‌شود به همین جهت چندین مقاله برای شناسایی پروتئین‌ها در آثار نقاشی منتشرشده است و طبق اساس همین منابع متعدد جداسازی و آبکافت از مهم‌ترین مراحل برای انجام صحیح شناسایی مواد به‌وسیله آنالیزهای دستگاهی است. از مؤثرترین آنالیزهای دستگاهی می‌توان کروماتوگرافی گازی- طیف‌سنج جرمی (Gc-MS) و طیف‌سنجی رامان نام برد که ابزار و آنالیزهای مفید برای شناسایی پروتئین و کربوهیدرات‌ها معرفی شده‌اند [۱۴-۱۱].

۲-کاربرد چسب‌های کازئینی آلبومینی در آثار تاریخی

پژوهشگران امروزه به علت آسیب‌هایی ناشی از رزین‌های سنتزی به محیط‌زیست؛ دوباره توجه خود را به سمت استفاده از چسب‌های طبیعی معطوف کرده‌اند تا میزان آسیب این‌گونه مواد را کاهش دهند [۱۵] و در کشورهای مختلف به اهمیت این موضوع پی برده و بهینه‌سازی استفاده از مواد طبیعی را در صنایع مختلف از اهداف کار خود قرار داده‌اند [۱۶] بخش تولید و خلق آثار هنری نیز از این گفته جدا نبوده و همواره پژوهشگران این حوزه در جهت احیای دوباره مواد طبیعی برای استفاده در بخش هنر تلاش‌هایی را انجام می‌دهند. رزین‌ها و چسب‌های طبیعی مانند سریشم، کربوهیدرات‌ها (مانند چسب نشاسته)، کازئین و آلبومین همواره کاربردهای مختلفی در آثار هنری و تاریخی دارند [۱۷] و بیشترین استفاده از این نوع چسب‌ها در صنایع تاریخی به‌عنوان پوشش‌دهنده، اتصال‌دهنده و افزودنی است با نظر به طرز تهیه ساده و دسترسی مناسب چسب‌های طبیعی، هنرمندان استفاده گسترده‌ای در آثاری همچون چوب، نقاشی و ملاط‌ها درگذشته داشتند [۱۸].

چسب‌های طبیعی به‌مرورزمان کاربرد خود را به‌عنوان ماده‌ی آثار هنری ازدست‌داده و جای خود را به چسب‌های سنتزی و پلیمری داده‌اند ازاین‌رو با شناخت کاربرد چسب‌های طبیعی به‌خصوص چسب کازئینی می‌توان الگوی استفاده این گونه چسب‌ها در؛ تا دوباره در آثار هنری را باز احیا نمود. امروزه در حفاظت و مرمت آثار تاریخی از چسب و

رزین‌های سنتزی استفاده می‌شود البته نوع و کیفیت این مواد بسیار متفاوت است برای مثال بعضی از پیمانکاران مرمتی ایران برای پایین آوردن هزینه‌های مصالح مرمتی اقدام به خرید مواد سنتزی بی‌کیفیت می‌کنند ولی عمر این‌گونه چسب‌های محدود بوده و باعث آسیب رساندن به آثار تاریخی در بلندمدت می‌شود و حتی برگشت‌پذیری آثار به قبل از مرمت در استفاده از مواد سنتزی و پلیمری بی‌کیفیت بسیار کم است به همین جهت بهره‌برداری از مواد طبیعی مانند کازئین، سریشم و آلبومین به‌عنوان چسب و پوشش‌دهنده که دانشی هزاران ساله را در خود دارد می‌تواند یکی از تصمیم‌های مناسب برای انتخاب ماده‌ی مرمتی باشد. این ماده ارزشمند میتواند در کاربردهایی مانند جسو[1] (از ملزومات خلق نقاشی است که از ترکیب گچ، رنگ‌دانه، موادی مانند کازئین و دیگر مواد تشکیل می‌شود)، چسب، بست در نقاشی، آهار بر روی کاغذ، بوم نقاشی، مرمت آثار چوبی، تثبیت رنگ‌دانه روی کاغذ و به‌عنوان افزودنی در ملاط‌های آهک و گچی به کار آید البته علاوه بر کاربرد در حوزه هنر در ساخت انواع پلاستیک‌ها نیز می‌توان از کازئین استفاده کرد [۲۰، ۱۹].

در یک مثال جالب توجه میتوان نقاشی‌های دیواری در شهر پیزا ایتالیا که توسط نقاشانی مانند بونامیکو بوفالماکو[2] در قرن ۱۴ خلق‌شده بودند اشاره کرد که به بعد از جنگ جهانی دوم دچار آسیب‌های جدی شده و در حال نابودی بودند از این رو در دهه ۱۹۶۰ میلادی عده‌ای از مرمتگران برای حفاظت و مرمت از این آثار ارزشمند از چسب و مواد طبیعی مانند کازئین و سریشم استفاده می‌کنند [۲۱] نکته قابل‌بحث این گفته این است که حفاظت و مرمت دوره بعدی بازه نیم‌قرنی دارد و یک اثر در حال نابودی را به مدت ۵۰ سال دیگر حفظ کرده است؛ ولی متأسفانه بعد از دهه ۱۹۶۰ که مواد اکرلیکی رونق بیشتری پیدا می‌کنند استفاده از چنین موادی رو به فراموشی می‌رود و به‌طوری‌که امروزه کمتر کسی از چسب و رزین‌های طبیعی در حوزه حفاظت و مرمت استفاده می‌کند. شکل ۱، ۲ و ۳ برخی از آثار مشهور که در ساختار آنها از کازئین استفاده شده است.

در ملاط‌های تاریخی بناهای متعدد مانند معابد آپولو دلفی در یونان[3]، آگورای در آتن[4] و یا بنای هیراپولیس[5] در جنوب غربی آناتولی از چسب‌های طبیعی و آلی به‌خصوص کازئین استفاده شده است [۲۴] حال تأثیر این‌گونه مواد بر ملاط‌ها از پژوهش‌هایی است که در آینده باید انجام گیرد البته شایان‌ذکر است در چندین مقاله منتشرشده تأثیر مواد آلی استفاده‌شده بر ملاط‌های تاریخی به‌خصوص ملاط‌های آهک و گچ مورد ارزیابی قرارگرفته است برای نمونه تأثیر مثبت موادی مانند پروتئین (کازئین و سریشم) و اسیدهای چرب مانند روغن‌زیتون در مقابل رطوبت و مقاومت فشاری بر روی ملاط‌های آهکی ثابت‌شده است [۲۵] کازئین شیر موجود در ملاط گچی بنای تاریخی روتاندای رومانسک سنت کاترین[6] در جمهوری چک [۲۶] از نمونه‌های کاربرد گسترده کازئین در ملاط‌های تاریخی است.

کاربرد چسب‌های طبیعی به‌خصوص چسب‌های کازئینی در ملاط‌ها محدود نشده و در صنایع چوبی و نقاشی به‌عنوان اتصال‌دهنده، پوشش‌دهنده و بست نقاشی به‌صورت متداول درگذشته استفاده می‌شد [۲۹، ۲۸، ۲۵]؛ ناگفته نماند که کازئین به علت ترد و شکننده بودن در نقاشی‌های روی پارچه کاربرد نداشته و عمده کارایی آن در نقاشی‌های رو چوب و کاغذ است [۳۲] ولی می‌توان مسئله شکننده بودن کازئین را با استفاده از افزودنی‌ها تا حدودی رفع کرد. هنرمندانی چون پابلیتا ولارد[7] و رابرت مادرل[8] در آثار نقاشی خود از کازئین استفاده می‌کردند [۳۰].

[1] Gesso
[2] Buonamico Buffalmacco
[3] Temple of Apollo Delphi
[4] Agora of Athens
[5] Hierapolis
[6] Romanesque rotunda of Saint Catherine
[7] Pablita Velarde
[8] Robert Maddrell

شکل ۱: نقاشی دیواری داستان‌های پدران مقدس اثر بونامیکو بوفالماکو که برای حفاظت و مرمت اثر در دهه ۱۹۶۰ از سریشم و کازئین استفاده‌شده است [۲۱].
Figure 1: Mural painting of the stories of the Holy Fathers by Bonamico Buffalmaco, which used animal glue and casein to preserve and restore the work in the 1960s.

شکل ۲: وجود کازئین شیر در نقاشی چشم‌انداز تپه‌ای با گاوها در جاده اثر توماس گینزبور نقاش انگلیسی در موزه- کتابخانه مورگان در نیویورک عکس از استیون اچ کراست (۲۰۱۴) [۲۲].

Figure 2: The existing of milk casein in the painting of a hillside landscape with cows on the road by the English painter Thomas Ginsborough at the Morgan Library Museum, New York. Photo by Steven H. Krast (2014).

شکل ۳: نقاشی ادوارد مونک با نام جیغ که در ساختار آن کازئین به‌عنوان بست و رنگ استفاده شده است [۲۳].

Figure 3: Edward Munch's painting called Scream, in the structure of which casein is used as a binder and paint.

پاتین به رنگ اُکر مانند در مصالح آهکی در کاخ گوئینچه، نوئو بازان[1] مادرید اسپانیا وجود ساختار کازئین را تائید می‌کند که رنگ فوق الذکر پاتین باگذر زمان و فرآیند پیرسازی طبیعی در ملاط ایجادشده است [۳۱]. توماس کنیزبور[2] نقاش انگلیسی در سال ۱۷۷۳ میلادی نامه‌ای را می‌نویسد که حاوی سخنانی با موضوع استفاده نوآورانه از مواد و جزئیانی از مواد استفاده‌شده مانند کازئین در نقاشی‌هایش است؛ این نامه چراغ سبزی برای بررسی‌های بیشتر گروهی از پژوهشگران در جهت شناخت دقیق آثار کینزبور نقاش بود؛ بعد از انجام آنالیزهایی بر روی ۲۵ اثر وی مشخص شد که در تمامی ۲۵ اثر وی از شیر برای پوشش‌دهی نقاشی‌های روی کاغذ استفاده‌شده است؛ امروزه پی برده‌اند که دلیل اصلی استفاده از شیر در این آثار کازئین موجود در شیر بوده است [۲۲] مطالب بیان‌شده بخشی از کاربردهای چسب کازئین در آثار تاریخی است که بررسی برای کاربرد، ساخت و نحوه تشخیص این‌گونه مواد در آثار تاریخی باید مطالعات گسترده‌تری با محوریت اختصاصی هر یک از بخش و موضوعات گفته‌شده انجام گیرد. با بررسی و شناخت دقیق از ساختار، کاربرد، بهینه‌سازی کازئین متناسب با نیازهای امروزی پتانسیل استفاده در آثار هنری و حتی در کارهای حفاظتی و مرمتی ایجاد خواهد شد. جدول ۱ بخشی از کاربردهای کازئین در آثار تاریخی و هنری یادشده است و با مطالعه این بخش می‌توان کاربرد کلی کازئین را در آثار هنری و تاریخی تخمین زد.

کاربرد دیگری برای کازئین که امروزه بیشتر موردتوجه قرار می‌گیرد هیدروژل‌های مبتنی بر پلیمر کازئین است. این نوع هیدروژل‌ها ارزان‌قیمت، غیرسمی و زیست‌تخریب‌پذیر هستند به همین علت است که پژوهشگران بین المللی سعی بر گسترش تولید و به‌کارگیری این نوع هیدروژل‌ها در صنایع مختلفی همچون پزشکی، غذایی و دیگر بخش‌ها هستند. هیدروژل‌ها شبکه‌ای سه‌بعدی هستند که در ساختار خود مقدار قابل‌توجهی آب وجود دارد. خواص هیدروژل‌ها به غلظت پلیمر، سطوح اتصال عرضی، دما و pH بستگی دارد. این مواد به دلیل مقاومت کششی بالا در محافظت از لایه‌های محصورشده خود عملکردی قابل‌قبول را در جهت پوشش دهی دارند همین‌طور به دلیل متخلخل بودن این نوع مواد برای جذب مواد زیستی و همچنین جذب لایه‌های چرکی بر روی آثاری مانند نقاشی به سطح خود کارایی بالایی دارد. هیدروژل‌های مبتنی بر کازئین دارای انواع مختلفی ازجمله هیدروژل‌های ذره‌ای و هیدروژل‌های ماکرو هستند که نسبت به کاربرد در بخش‌های مختلف ویژگی‌های متفاوتی را ارائه می‌کنند [۳۳، ۳۴]. با نگاهی به مطالب ارائه شده در مورد کاربرد کازئین در آثار تاریخی و هنری نیاز است که روش تهیه مناسب کازئین نیز موردبررسی قرارگرفته و مناسب‌ترین حالت در تهیه چسب کازئین به دست آید تا در کارهای هنری و یا در حوزه مرمت کیفیت مناسبی را برخوردار باشد.

[1] Palacio de NuevoBaztán
[2] Thomas Gainsborough

جدول ۱: کاربرد کازئین و معرفی نمونه موردی استفاده‌شده در آثار هنری و تاریخی.
Table 1: Application of casein and introduction of some cases of study that were used in works of art and history.

Types of casein application	Case study in historical and artistic works
The use of casein as a color in painting	Spanish Allegri painting by Robert Madrel [35], Matisse's artwork for the concept in the Copenhagen staans Museum [36]
Casein as a binder in painting	In the painting of making a basket by Publika Wallard [37], Winter tranquility painting by David Castanzo[38], Murals of St. Demetrius Church in Bulgaria [39], Edward Munch Scream Painting [23]
Casein as a patina in materials	The use of casein in the calcareous mortar patina of the palace of the Spanish Nuevo Baztán [31]
Casein as an additive in mortar	Gypsum mortar in the Romanesque building of St. Catherine‹[26] Limestone mortar at Apollo Delphi in Greece and mortar at the Temple of Hierapolis in Anatolia [24]
Casein as a restorative and protective substance	Mural of the Holy Fathers by Bonamico Buffalmco, in which casein was used as an adhesive [21], Cover painting of falconry belonging to the German Alexander Church [5]

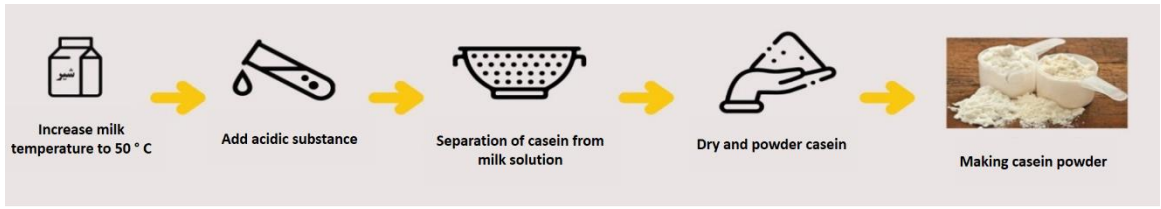
۳- روش مناسب تهیه چسب کازئین

کاربرد کازئین به عنوان چسب سابقه طولانی دارد و هنرمندان اروپایی مانند ون‌سان ونگوگ[1] و توماس بورگز[2] [۲۲] تهیه مناسب چسب کازئین کازئین را درک کرده و در آثار خود از آن بهره جسته‌اند ولی متأسفانه به مرور زمان طرز تهیه مناسب چسب کازئین نیز رو به فراموشی رفته است. عمر طولانی و مقاومت در برابر رطوبت از ویژگی‌هایی است که هنرمندان را مجاب به استقبال ازاین‌گونه چسب‌ها کرده‌اند [۴۰، ۳۷، ۱۵]. برای تولید چسب کازئین ابتدا می‌بایست کازئین را از محلول شیر جدا کرد برای انجام این کار در مرحله نخست دمای شیر را به ۴۰ تا ۵۰ درجه سانتی‌گراد رسانده و برای رسوب کازئین شیر از یک ماده اسیدی بهره گرفته می‌شود بعد از جدایش و ته‌نشین شدن کازئین آن را از محلول شیر جدا کرده و شستشو انجام می‌گیرد و درنهایت کازئین تولیدشده را خشک و به پودرهای ریز تبدیل می‌کنند (شکل ۴) [۴۱].

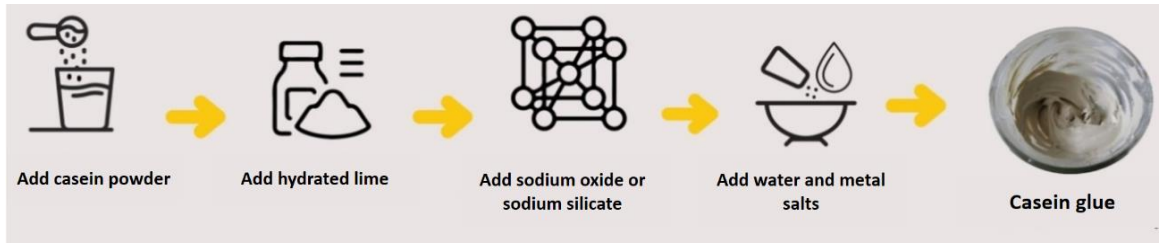
تولید کازئین بخشی از فرآیند ساخت چسب کازئینی بوده و در ادامه برای ساخت چسب افزودن موادی مانند آهک هیدراته، اکسید سدیم و نمک‌های فلزی بخشی دیگر از فرآیند تولید چسب است. افزودن آهک به میزان مناسب باعث افزایش آب‌گریزی [۴۲] و چسب‌سانی محصول می‌شود و همچنین اکسید سدیم یا سیلکات سدیم باعث افزایش عمر مفید چسب می‌شود [۴۳]. ترکیب مناسب مواد گفته‌شده می‌تواند یک چسب مقاوم و آب‌گریز ایجاد کند (شکل ۵). به‌طورکلی کازئین و انواع پروتئین‌ها در مقابل میکروارگانیسم‌ها مقاوم نیستند ازاین‌جهت افزودن نمک‌های فلزی نظیر فنل‌های کلردار، کلرید مس و بتا نفتول به ساختار کازئین از رشد موجودات زنده ریز تا حدودی جلوگیری خواهد کرد [۴۲، ۴۱، ۴۰].

برای اولین بار ثبت اختراع ساخت چسب کازئین را یک شرکت آمریکایی در قرن ۱۹ میلادی انجام می‌دهد زمانی که تولید این‌گونه چسب‌ها به علت خاصیت و ویژگی‌هایی که دارا هستند در صنایع قایق‌سازی و هواپیماسازی کاربرد گسترده‌تری پیدا می‌کند [۴۷].

[1] Vincent Willem van Gogh
[2] Thomas Burgess



شکل ۴: فرآیند تولید کازئین از شیر (نگارندگان).
Figure 4: Milk casein production process (authors).



شکل ۵: فرآیند تولید مناسب چسب کازئینی (نگارندگان).
Figure 5: Proper production process of casein adhesive (authors).

از آن زمان به بعد علت صنعتی و درآمدزا بودن این‌گونه مواد، ترکیب مناسب برای ساخت چسب نیز محفوظ می‌ماند و شرکت‌ها از افشای ترکیب مناسب چسب‌ها خودداری می‌کنند. ولی در حالت کلی برای تعین درصد مناسب ترکیبات مواد مختلف برای ساخت چسب کازئین می‌توان جدول ۲ را بیان کرد.

بعد از ترکیب مناسب آهک، اکسید سدیم یا سیلیکات سدیم و نمک‌های فلزی افزودن آب الزامی است ازاین‌جهت افزودن آب با تناسب ۱ به ۱ تا ۳ به ۱ در ترکیب چسب کازئین توصیه می‌شود؛ البته شایان‌ذکر است که مقدار افزودن آب نسبت به استفاده در آثار مختلف متفاوت است برای مثال افزودن آب با نسبت ۳ به ۱ که سه بخش آن ترکیب چسب کازئین و یک بخش آن شامل آب در صحافی کارکرد مناسب را خواهد داشت [۴۸]. بعد از ساخت چسب و مورداستفاده قرار گرفتن آن در آثار هنری احتمال خشک و شکننده شدن وجود دارد که برای رفع این مشکل افزودن موادی مانند گلیسرول، آگار آگار و فتالات دی متیل گلیکول مؤثر است [۴۹]. برای کنترل کردن آسیب‌های میکروارگانیسمی، افزودن اکسید روی طبق گفته برخی منابع مناسب خواهد بود [۵۰] فرآیند تولید کازئین نسبت به کاربرد متفاوت است برای مثال اگر کازئین به عنوان چسب استفاده شود باید همه مراحل که پیش‌تر شرح داده‌شده بود کامل اجرا شود ولی اگر کازئین به عنوان پوشش‌دهنده مورداستفاده قرار گیرد بعد از استخراج کازئین از شیر کافی است پودر کازئین و مقداری جوش‌شیرین (۱ تا ۵ درصد) (خاصیت چسبندگی را بیشتر ایجاد خواهد کرد) با آب با درصدهای دلخواه مخلوط شود. استفاده دیگری که کازئین می‌تواند داشته باشد به عنوان بست بوده که نحوه استفاده کازئین به عنوان بست بدین‌صورت است: بعد از استخراج کازئین از شیر، این ماده با رنگ یا رنگ‌دانه‌ای مخلوط می‌شود اگر نوع رنگ‌روغنی باشد کازئین به‌صورت خشک و پودر اهمیت دارد ولی اگر رنگ و رنگ‌دانه روغنی نباشد کازئین استخراج‌شده به‌صورت مرطوب و به‌نوعی خیس نیز می‌تواند کارکرد بست را به رنگ و رنگ‌دانه بدهد.

۴- ساختار شیمیایی کازئین

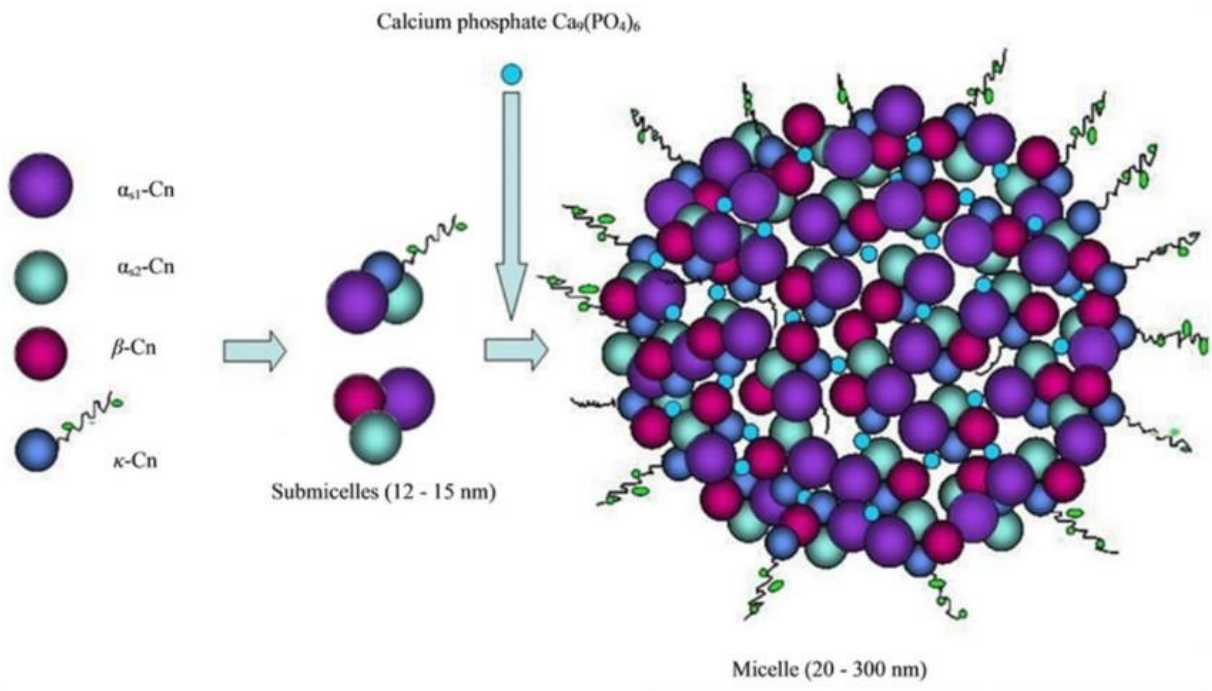
شیر، تاریخی به‌اندازه بشریت دارد؛ مورخان بر این باورند که بعد از اهلی‌سازی حیوانات توسط انسان شیر نیز وارد رژیم غذایی شده و حتی کاربرد غیر غذایی نیز بعد از مدتی به خود می‌گیرد. شیر بیش از ۱۰۰ ماده در ساختار خود دارد و جزوی از کامل‌ترین مواد ساخته‌شده در طبیعت محسوب می‌گردد [۵۲]. برای بیان حضور مواد به‌صورت دقیق در شیر به دلیل منبع مختلف حیوانی دشوار است برای مثال حضور ۳/۸ درصد پروتئین در شیر انسان، ۴/۵ درصد در شیر گاو و پروتئین ۷/۴ درصد در شیر گوسفند می‌تواند دلیل محکمی بر این گفته باشد [۵۳]. در حالت کلی علاوه بر پروتئین در شیر موادی مانند آب، لاکتوز، چربی و مواد معدنی نیز حضور دارند. در چربی شیر پروتئینی مانند موسین وجود دارد که توسط گویچه‌های به‌اندازه ۰/۲ تا ۲۰ میکرومتر به جنس تریگلیسیرید و فسفولیپید نگهداری و حمل می‌شوند [۴۹]. مواد معدنی مانند فسفر، کلسیم، پتاسیم و روی نیز در شیر دیده می‌شود؛ این مواد معدنی مانند فسفر و کلسیم با یکدیگر ترکیب‌شده و نمک‌ها را تشکیل می‌دهند [۵۵]. پروتئین شیر یکی از کامل‌ترین موادی است که توسط خود طبیعت ساخته می‌شود برای بدن انسان وجود ۹ نوع پروتئین ضروری است که همگی را می‌توان در شیر یافت. اسیدآمینه‌های پروتئین شیر توسط پیوندهای پپتیدی به یکدیگر متصل می‌شوند و زنجیره‌های پلی پپتیدی به‌هم‌پیوسته و کروی شکل را تشکیل می‌دهند (شکل ۶)؛ وزن مولکولی کازئین شیر در حدود ۷۵۰۰۰ تا ۳۷۵۰۰۰ گرم بر مول است [۴۹] و در فرمول شیمیایی پروتئین شیر بخشی از ساختار را آمین‌ها تشکیل داده و دارای بار منفی هستند و قسمتی دیگر با بار مثبت با نام اسید کربوکسلیک است (شکل ۷) این دو ماده ساختار پروتئین را خنثی می‌کند البته ناگفته نماند که بار کلی پروتئین به عواملی مانند pH بستگی دارد [۵۶].

فسفر و کلسیم نیز در ساختار پروتئین شیر نقش دارد به‌طوری‌که با حذف این مواد ساختار میسل‌های کازئین به جزءهای کوچک‌تر تبدیل می‌شوند [۵۷]. پروتئین کازئین در شیر با کنار هم قرار گرفتن اسیدآمینه‌ها یک ساختار کروی و ابر مولکول کازئین یا میسل کازئین را تشکیل می‌دهند بیشتر آمینواسیدهای تشکیل‌دهنده کازئین شامل گلسین، آلنین، والین، لیزین و گلوتامیک اسید هستند [۶۰]؛ قطر این میسل‌ها از ۱۲۰ تا ۱۸۰ نانومتر متغیر بوده و دارای چهار نوع پروتئین شامل آلفا S1، آلفا S2، بتا کازئین و کاپا کازئین است [۶۱]. به‌طورکلی مطالعات زیادی در جهت شناخت ساختار کازئین انجام‌گرفته است. برای مثال مطالعات پرتو ایکس و پراکندگی پرتو نوترونی بر وجود زیر ساختار کازئین به نام ریز میسل صحه می‌گذارد [۶۲]؛ این ریز میسل‌ها توسط CCP که نوعی اتصال‌دهنده ساختار کازئین است به یکدیگر متصل می‌شود [۶۳، ۷۶].

جدول ۲: ترکیب مناسب پودر کازئین، آهک و دیگر مواد تشکیل‌دهنده چسب کازئین [۴۶، ۵۰، ۵۱].

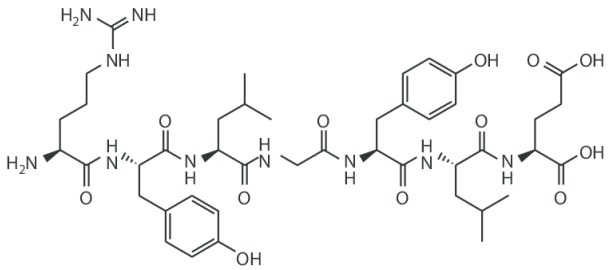
Table 2: Appropriate composition of casein powder, lime and other casein adhesive ingredients [46, 50, 51].

Materials used to make casein adhesive	Appropriate percentage of casein composition without water combination
Casein powder	50٪
Hydrated lime	10 - 15٪
Sodium silicate	35 - 38٪
Salt of metals	1 - 2٪



شکل ۶: ساختار میسل کازئین و نحوه قرارگیری زیر میسل‌های کازئین در ابر مولکول کازئین [۵۸].

Figure 6: The structure of casein micelles and how they are located under the casein micelles in the casein super molecule [58].



شکل ۷: ساختار شیمیایی کازئین که بخش کربوکسلیک اسید و آمین‌ها را می‌توان در ساختار تشخیص داد [۵۹].

Figure 7: The chemical structure of casein, in which the carboxylic acid and amino moieties can be detected in the structure.

تصاویر میکروسکوپی از ساختار کازئین نشان می‌دهد که شبکه‌هایی به‌صورت خطی از میسل کازئین بیرون زده‌اند که این ساختار بیرون‌زده به کاپا-کازئین (K-Casein) معروف است و نقش آن حفظ ساختار میسل کازئین در محلول شیر بوده و باعث دافعه بین میسل‌های کناری خود می‌شود. در میان این رشته‌های کاپا کازئین ساختار پروتئینی دیگر بنام آلفا و بتا کازئین وجود دارد (شکل ۶) که توسط CCP به رشته‌های کازئینی متصل هستند [۶۴].

به‌طورکلی در رابطه با ساختار کازئین می‌توان بیان کرد شیر خاصیت کلوئیدی داشته و شامل بخش‌های محلول قند در آب (مانند لاکتوز)، روغن در آب (گویچه‌های چربی) و پروتئین معلق در آب است. میسل‌های کازئین معلق در آب دارای یک بخش آب‌دوست که به سمت آب قرار دارد و یک بخش آب‌گریز است که به‌دور از آب قرار می‌گیرد این ویژگی باعث ضدآب‌شدن قسمت‌های داخلی میسل می‌شود و به همین علت است که کازئین ساختار کروی به خود می‌گیرد [۵۸]. در حوزه حفاظت و مرمت آثار تاریخی فن‌شناسی و ساختار شناسی دارای اهمیت فراوانی است، برای فن شناسی یک اثر تاریخی و هنری استفاده از آنالیزهای دستگاهی که بیشتر در حوزه شیمی استفاده می‌شود در این حوزه نیز کاربرد اساسی دارد با توجه به اینکه در آثار تاریخی احتمال حضور کازئین در آثاری مانند نقاشی و ملاط‌های تاریخی وجود دارد؛ معرفی روش‌های شناسایی پروتئین کازئین در آثار می‌تواند راه‌گشای پژوهش‌های بعدی در این حوزه شود تا کاربرد دقیق‌تر این ماده در آثار تاریخی و هنری مشخص گردد.

۵- روش‌های شناسایی کازئین در آثار تاریخی

به علت آسیب‌پذیر بودن پروتئین‌ها در آثار تاریخی، شناسایی پروتئین‌ها به‌خصوص کازئین نیازمند دقت عمل بیشتری در انجام آزمون‌های مرتبط است؛ و قبل از انجام هرگونه آزمایش و آنالیز در نمونه‌های تاریخی باید روش استخراج مناسبی را در پیش گرفت. برای استخراج مواد آلی در آثار تاریخی مانند ملاط‌ها و نقاشی‌ها می‌بایست از حلال‌هایی مانند آب‌سنگین (D_20)، آب مقطر، استن و یا متانول استفاده کرد برای شفاف‌سازی مواد موجود در نمونه‌ها چند گرم از نمونه را با یکی از حلال‌های گفته‌شده اضافه کرده و در دمای محیط یا کمی بالاتر دمای محیط در دستگاه لرزاننده (شیکر) به مدت چند ساعت به حال خود رها کرده و مرحله آخر محلول

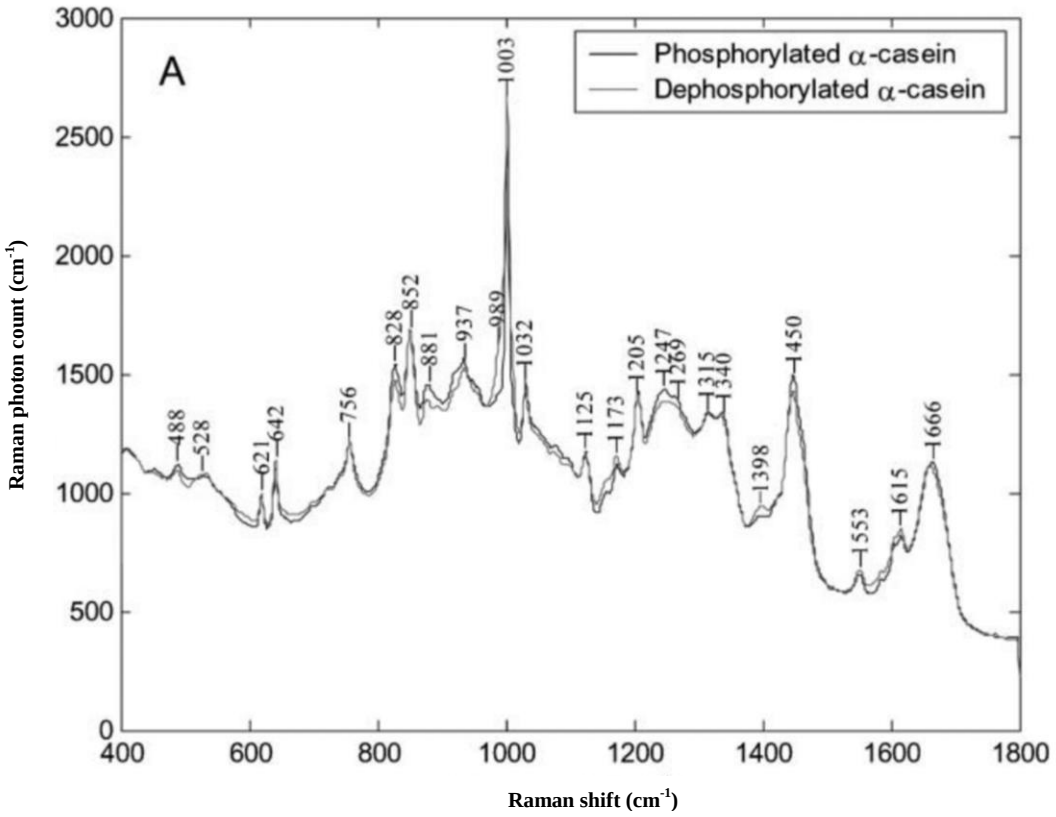
به‌دست‌آمده را از صافی عبور داده و محلول حاصل عبـور از صـافی را تبخیر می‌کنند تا رسوب به‌دست‌آمده برای انجام آزمون‌های شناسایی نظیر تبدیل فوریه زیر قرمز (FT-IR) آماده شود [۶۵، ۶۶].

یکی از ابتـدایی‌تـرین روش‌هـای شناسـایی مـواد پروتئینـی در آثـار تاریخی آزمون‌های نقطه‌ای هستند که می‌توان بـا انجـام ایـن آزمـون‌هـا وجود پروتئین‌هـا را تـا حـدودی در آثـار تـاریخی تشـخیص داد. آزمـون نقطه‌ای بیوره و نـین هیـدرین کـه یکـی وجـود آمینواسـیدها و دیگـری پیوندهای پپتیدی را مورد هدف قـرار مـی‌دهـد. بـا افـزودن معـرف نـین هیـدرین ($C_9H_6O_4$) بـه محلـول حـاوی نمونـه تـاریخی بـا شناسـایی آمینواسیدها در ساختار پروتئینی به رنگ ارغوانی تبدیل می‌شود البتـه در صورت وجود آمینواسید پرولین در سـاختار نمونـه محلـول بـه رنـگ زرد تبدیل خواهد شد. در صورت وجود پیوندهای پپتیـدی در نمونـه افـزودن یون مس (Cu^{+2}) باعث ایجاد کمپلکس ارغوانی-بنفش در محلـول حـاوی نمونه خواهد شد. روش‌های گفته‌شده چندی از آزمون‌های نقطه‌ای بـرای شناسایی پروتئین‌ها در آثار تاریخی است برخلاف سادگی و سـهل بـودن آزمایش‌های نقطه‌ای، این آزمون‌ها نمی‌تواند اطلاعات دقیقـی از وجـود و نوع پروتئین را ارائه دهد و یـا حتـی در صـورت کـم بـودن درصـد مـاده مجهول در نمونه امکان وجود خطا در ایـن نـوع آزمـون‌هـا وجـود دارد از همین رو انجام آنالیزهای دستگاهی مانند طیـف‌سـنجی زیـر قرمـز (FT-IR)، طیف‌سـنجی رامـان[1]، طیـف‌سـنج تشـدید مغنـاطیس هسـته‌ای[2] و کروماتوگرافی گازی- طیف‌سنج جرمـی (GC-MS) مـی‌توانـد راهگشـای شناسایی پروتئین‌ها به‌خصوص کازئین در آثار تاریخی باشـد کـه در ایـن بخش چندی از این آنالیزهای دستگاهی شرح داده خواهد شد [۶۷-۶۹].

یکی از رایج‌ترین آنالیزهای تجهیزات برای شناسایی پروتئین‌هـا و یـا دیگر مواد در حوزه حفاظت و مرمت طیف‌سنج جرمی رامـان اسـت ایـن آنالیز به دو صورت قابل‌حمل و ثابت وجود داشته که نسخه قابل‌حمـل آن در آنالیز نمونه‌های تاریخی با کمترین آسیب، بسیار مناسب خواهد بـود و عملکـرد کلـی طیـف‌سـنج جرمـی رامـان بـا تـابش پرتوهـای لیـزر در محدوده‌های مرئی، زیر بنفش و زیر قرمز شروع‌شده و درنهایت با بازتابش و جذب این پرتوها به پایـان‌مـی‌رسـد؛ ازآنجـایی‌کـه هـر یـک از مـواد و مولکول‌های آن جذب و بازتاب متفـاوتی دارنـد ازایـن‌رو در دیـاگرام ایـن طیف‌سنج در ناحیه‌های مختلفی پیـک‌هـای متفـاوتی را ارائـه مـی‌دهـد. ناگفته نماند که نوع منبع لیزر نیز در شناخت دقیق مواد تـأثیر دارد بـرای مثال لیزر هلیم-نئون با طول‌موج ۶۳۲/۸، لیزر آرگون با طول‌مـوج ۵۱۴/۵ و لیزر لعل نئودیم- ایتریم آلومینیم با طول‌موج ۱۰۶۴ از منبع‌هـای لیـزر طیـف‌سـنجی رامـان هسـتند کـه اکثـر ناحیـه و طیـف‌هـای نـور را پوشش‌می‌دهند. نکته دیگر که در انجام تحلیل از داده‌های این نوع آنـالیز باید موردتوجه قرار گیرد هم‌پوشانی طیف‌ها در دیگرام هستند که امکـان ایجاد اشتباه را در تحلیل داده‌ها به وجود می‌آورند. خالص‌سازی نمونـه در رفع این مشکل در طیف‌سنج جرمی کمک خواهد کـرد. بـرای شناسـایی کازئین در نمونه‌های تاریخی به کمک طیف‌سـنجی رامـان مناسـب‌تـرین طول‌موج تهییج ۷۸۰ نـانومتر بـوده و در بـازه‌هـای ۱۱۷۳،۱۱۵۵،۱۱۲۵، ۱۶۱۵،۱۵۴۹،۱۴۴۹،۱۳۳۷،۱۲۴۷،۱۲۰۶ و cm^{-1} ۱۶۶۸ مـــی‌توانـــد استنادی بر وجود کازئین در نمونه تاریخی باشد. البتـه در منـابع مختلـف به این مطلب اشاره شده است که شناسایی کازئین در طیـف‌سـنج رامـان در ساختار ثانویه کازئین مناسب‌تر است ساختار ثانویه کـازئین بـا حـذف کلسیم یا فسفر موجـود در میسـل‌هـای کـروی شـکل کـازئین تشـکیل می‌شود (ساختار ثانویه کازئین در بخش سـاختار شناسـی ایـن پـژوهش به‌اختصار شرح داده‌شده است) [۶۷، ۷۰، ۷۱، ۷۸]. شـکل ۸ میـانگینی از ۱۲ طیف رامان کازئین را در یک دیاگرام بیان کرده است.

کروماتوگرافی لایه‌نازک (TLC) نیز در شناسایی مواد پروتئینی ماننـد کازئین، آلبومین و سریشم کاربرد دارد روش کلی این آزمون بدین‌صـورت است که یک‌لایه نازک از موادی مانند سیلیکا یـا سـلولز بـر روی صـفحه پلاستیکی یا شیشه‌ای افزوده می‌شود و نمونه را به‌صـورت بسـیار کـم در بخش زیرین صفحه قرار می‌دهد البتـه ناگفتـه نمانـد کـه پـروتئین‌هـای موجود در نمونه بایدآبکافت شده و به آمینواسیدهای اولیـه خـود تبـدیل شوند این عمل را می‌توان به کمک آنزیم و یا کاتالیزور شـیمیایی در یـک محیط خلأ انجام داد؛ با تهیه آمینواسیدهای تجاری و انجام دوباره آزمـون بر روی آمینواسید خالص نتایج به‌دست‌آمده هر دو آزمـون را بـا یکـدیگر مقایسه کرده تا نوع پروتئین در اثر و نمونه تاریخی مشـخص شـود بـرای شرح متفاوت‌تر این‌گونه می‌توان بیان کرد کـه کروماتوگرافی لایـه‌نـازک دارای یک ظرف شیشه یا پلاستیکی مسطح است که بـرای انجـام آنـالیز، نمونه را در قسمت پایین صفحه که محل دقیق نمونه علامت‌گذاری شـده است قرار می‌دهند (فراموش نشود در انجام این آزمون نمونه مـی‌بایسـت مایع باشد در صورت جامد بودن ماده مجهول، نمونه باید در حلالی ماننـد آب مقطر حل شود)، صفحه مسطح کروماتوگرافی کـه حـاوی مقـداری از نمونه است درون محفظه‌ای که دارای حلال‌هایی ماننـد اسـتن و متـانول است قرار می‌گیرد بعد از گذشت مدتی ظرف مسـطح کروماتوگرافی را از محفظه بیرون آورده و تغییرات مکانی ایجادشـده نمونـه بـر روی صـفحه به‌وسیله نور UV بررسی می‌شـود. بـا انجـام دوبـاره ایـن آزمـون بـر روی آمینواسیدهای تجاری که نوع آن‌هـا مشـخص اسـت و بـا تحلیـل نمونـه مجهول و نوع آمینواسید معلوم می‌توان آمینواسیدهای موجود در نمونه‌ی تاریخی را بیان کرد برای شناسایی دقیق‌تر ماده آلی ممکن است با انجـام کروماتوگرافی گازی - طیف‌سنج جرمی مرحله‌ای در شرح کلـی آزمـایش افزوده شود [۷۲، ۷۳، ۷۹]. به دلیل متنوع بودن مواد مورداسـتفاده بـرای ساخت یک اثر هنری در آثار و بناهای تـاریخی شناسـایی دقیـق مـواد و ساختار از چالش‌های مهم حوزه حفاظت و مرمت محسوب می‌شود.

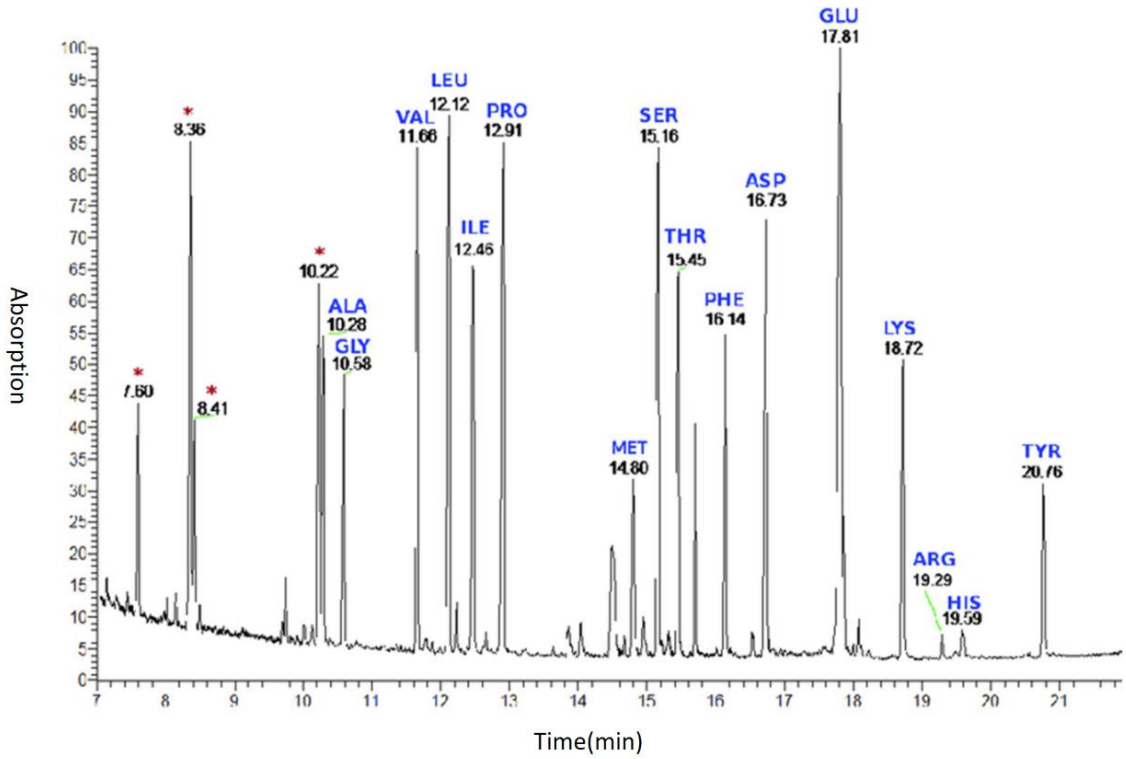
[1] Raman spectroscopy
[2] Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR)



شکل ۸: میانگین ۱۲ طیف رامان که از کازئین فسفریله و دی فسفریله انجام گرفته است [۷۷].
Figure 8: An average of 12 Raman spectra from dephosphorylated and phosphorylated casein [77].

انواع مختلفی از آنالیزهای دستگاهی وجود دارند که می‌توانند در جهت شناخت ساختار و مواد تشکیل‌دهنده یک اثر هنری مؤثر باشند که یکی از این آنالیزها کروماتوگرافی گازی- طیف‌سنجی جرمی (GC-MS) است. برای شناسایی مواد آلی به‌خصوص کازئین جداسازی موادی که درون ساختار نمونه بوده و جزو اهداف شناسایی نیستند مانند حذف مواد معدنی از اولین مراحل در انجام این آزمون است جداسازی به دلیل ایجاد کمپلکس مواد موجود در نمونه‌های تاریخی حائز اهمیت خواهد بود. همان‌طور که در بخش ساختار شناسی مورد بحث قرار گرفت میسل‌های کازئین دارای زیر بخش‌هایی مانند آلفا کازئین هستند با تجزیه و مشتق شده نمونه‌های مورد مطالعه شناسایی کازئین میسرتر خواهد شد؛ آبکافت نمونه‌های تاریخی به نقل از چندین مقاله و فلوچارت‌های معتبر دارای تنوع بوده و نسبت به نوع ماده آلی متفاوت است برای مثال هیدرولیز پروتئین‌ها در اسیدهای قوی، کربوهیدرات‌ها در شرایط ملایم، گیلیسرولیپیدها در محلول‌های قلیایی مؤثر هستند به همین جهت شناسایی دقیق اجزاء تشکیل‌دهنده مواد آلی در آثار تاریخی نیازمند پیش مطالعات جدی است. بعد از توجه به مراحل اولیه در آماده‌سازی نمونه بیان نحوه عملکرد این نوع طیف در شناخت مواد پروتئینی مهم خواهد بود ازآنجایی‌که جی سی مس در مواد پروتئینی ساختارهای آمینواسید را بررسی می‌کند به همین جهت با شناخت آمینواسید غالب هر ماده می‌توان پروتئین استفاده‌شده در یک اثر تاریخی را شناخت با نگاهی دیگر پروتئین‌های مختلف دارای یک یا چند آمینواسید فراوان در ساختارهای خود هستند. برای مثال گلوتامیک اسید در کازئین و گلسین در سریشم دارای فراوانی بیشتری است البته لازم به ذکر است مراجعه به کتابخانه الکترونیکی طیف‌سنجی جرمی استاندارد موسسه ماکس پلانک گولم [۸۳] و مقایسه با داده‌های این موسسه با داده‌های نمونه مورد پژوهش نیز می‌توان کار شناسایی تحلیل را ساده‌تر نمود. از همین رو با شناخت بیشترین درصد آمینواسید در پروتئین‌های مختلف می‌توان نوع پروتئین را تشخیص داد؛ برای مثال اسید گلوتامیک[1] که از مواد اصلی تشکیل کازئین است همان‌طور که در شکل ۹ مشاهده می‌شود اسید گلوتامیک در دامنه زمانی حدود ۱۷ دقیقه دارای پیک بوده و یا اسیدآمینه آلانین[2] که از دیگر اسیدآمینه‌های کازئین است در بازه زمانی حدود ۱۱ دقیقه پیک خواهد داشت [۸۲، ۷۵، ۷۴، ۱۴، ۱۳]. پژوهش حاضر سعی بر معرفی و تحلیل‌های اولیه دارد. برای تحلیل و تفسیرهای عمیق‌تر در جهت شناسایی مواد پروتئینی چندین مقاله وجود دارد که خوانندگان می‌توانند به آن‌ها مراجعه کنند (به منابع ۷۴،۸۲،۶۷،۷۵،۱۳،۱۴،۸۱ مراجعه شود).

[1] GLU
[2] ALA



شکل ۹: شناسایی کازئین در gc-ms و وجود گلوتامیک اسید با فراوانی بیشتر در ساختار کازئین [۸۰].

Figure 9: Identification of casein in gc-ms and the presence of glutamic acid with more abundance in casein structure.

۶- نتیجه‌گیری

با نگاهی به مواد مورداستفاده در آثار هنری درگذشته، حضور مواد آلی به‌خصوص پروتئین‌ها مشهود خواهد بود. ولی باگذشت زمان کاربرد پروتئین در آثار هنری کمتر شد به همین دلیل نیاز بود که پژوهش‌هایی در جهت معرفی این نوع مواد انجام گیرد. کازئین ازجمله مواد پروتئینی است که در آثار تاریخی کاربردهای متنوعی را داشت برای مثال کازئین به عنوان پوشش‌دهنده در مجسمه‌های آهکی، افزودنی ملاط‌های آهکی و در بست نقاشی‌های هنرمندان گذشته مانند ادوارد مونش کاربرد داشته است؛ امروزه نیز هیدروژل‌های از جنس کازئین تولید می‌شود که می‌توان در جهت پاک‌سازی سطوح آثار هنری همچون نقاشی و پوشش‌دهنده استفاده کرد. برای شناخت دقیق‌تر این ماده و استفاده دوباره در آثار هنری نیاز است که نحوه تهیه چسب کازئین و ساختار اصلی کازئین نیز گفته شود؛ دو روش کلی برای تهیه کازئین از منابع قدیمی استخراج شد که شامل الف: استخراج کازئین از شیر و افزودن موادی مانند آهک، سیلیکات‌ها و نمک بود که بیشتر به عنوان چسب کاربرد دارد کیفیت این نوع چسب به‌قدری است که درگذشته در صنعت هواپیماسازی کاربرد داشت. ب: اگر بحث برای استفاده کازئین به عنوان بست باشد، اصلی‌ترین مرحله استخراج کازئین از شیر خواهد بود و درنهایت چند مرحله جزئی مانند افزودن آب و رنگ‌دانه کازئین کاربرد بست به خود خواهد گرفت. با نگاهی بر مطالعات انجام‌گرفته در مورد کازئین این نکاتی که در جملات آینده بیان می‌شود مشهود است که کازئین ساختار کروی شکل دارد و با قرار گرفتن ساختارهای کوچک‌تر مانند آلفا کازئین، بتا کازئین و کاپا کازئین یک ساختار بزرگ‌تر به نام میسل کازئین را تشکیل می‌دهد. شناخت ساختار کازئین و دیگر مواد پروتئینی می‌تواند در جهت شناسایی این مواد در آنالیزهای دستگاهی و آزمون‌های نقطه‌ای مفید باشد؛ آنالیزهای دستگاهی مانند طیف‌سنج رامان و کروماتوگرافی گازی – طیف‌سنج جرمی در جهت شناسایی مواد پروتئینی در آثار هنری مانند نقاشی و ملاط‌های تاریخی بسیار مفید هستند. البته نگفته نماند که آماده‌سازی نمونه‌ها قبل از انجام آنالیز بسیار حائز اهمیت بوده و نسبت به نوع نمونه روش‌های متفاوتی را خواهند داشت. هدف اصلی از تدوین این پژوهش معرفی کازئین و احیای دوباره این ماده متناسب با نیازهای امروزی در بخش آثار هنری است تا هنرمند بتواند انتخاب بیشتری را در جهت خلق یک اثر هنری داشته باشد.

تقدیر و تشکر

این پژوهش برگرفته از پایان‌نامه کارشناسی ارشد حامد یعقوب زاده در دانشگاه هنر اسلامی تبریز است ازاین‌رو از دانشگاه مربوطه در جهت فراهم نمودن امکانات مادی و معنوی برای به عمل رسیدن این پژوهش تقدیر می‌شود.

۷ـ مراجع

1. M. Vittuari, M. Pagani, TG. Johnson, F. De Menna "Impacts and costs of embodied and nutritional energy of food waste in the US food system: Distribution and consumption (Part B)". J. Clean. Prod. 252, 119857, **2020.**
2. C. Holt, "Structure and stability of bovine casein micelles", Adv. Protein Chem. Struct. Biol. 43, 63-151. **1992.**
3. D. Kruif CG, T. Huppertz, VS. Urban, AV. Petukhov, "Casein micelles and their internal structure". Adv. Colloid Interface Sci 171-172, 36-52. **2012**
4. DG. Dalgleish "On the structural models of bovine casein micelles—review and possible improvements". Soft Matter. 7, 2265-2272, **2011.**
5. R. Mazzoli, MG. Giuffrida, E. Pessione, "Back to the past—forever young: cutting-edge biochemical and microbiological tools for cultural heritage conservation", Appl. Microbiol. Biotechnol. 102, 6815-6825, **2018.**
6. RL. Wormell, "Milk casein and peanut protein fibres", J. Text. Inst. 44, 258-2571, **1953**.
7. Y. Nezami, "Khamseh Nezami", Haft Peykar, based on Moscow-Baku edition, Tehran, Hermes Publishing, second edition, **2008**.
8. MH. Abd El-Salam, S. El-Shibiny "Preparation and potential applications of casein–polysaccharide conjugates: a review", J. Sci. Food Agric. 100, 1852-1859, **2020**.
9. L. Liang, Y. Luo, "Casein and pectin: Structures, interactions, and applications",Trends Food Sci. Technol. 97, 391-403.**2020.**
10. E. Semo, E. Kesselman, D. Danino, YD. Livney, "Casein micelle as a natural nano-capsular vehicle for nutraceuticals", Food Hydrocoll. 21, 936-942, **2007**.
11. S. Ooi, C. Salvador, S. Martins, A. Pereira, AT. Caldeira, Prates Ramalho JP."Development of a Simple Method for Labeling and Identification of Protein Binders in Art". J Cult Herit. 2, 2444-2456, **2019.**
12. D. Byler, H. Farrell, H.Susi, "Raman spectroscopic study of casein structure", J. Dairy Sci. 71, 2622-2629, **1988.**
13. M. P. Colombini, A. Andreotti, I. Bonaduce, F. Modugno, E. Ribechini, "Analytical strategies for characterizing organic paint media using gas chromatography/mass spectrometry", Chem. Res. *43*, 715-727, **2010**.
14. P. Jonsson, J. Gullberg, A. Nordström, M. Kusano, M. Kowalczyk, M. Sjöström, T. Moritz, "A strategy for identifying differences in large series of metabolomic samples analyzed by GC/MS", Int. J. Environ. Anal. Chem. 76, 1738-1745**, 2004**.
15. E. Tůmová, R. Drochytka, V. Černý, P. Čada, "Development of organic and biodegradableinsulating material for ETICS", Procedia engineering, **2017**.
16. AK. Pandey, V. Kumar, "Impact of environmental pollution on historical monuments of India: Conservation problems and remedial measures", Appl. Geochemistry. **17, 50-55, 2015**
17. MH. Ko, HR. Kim, SY. Park, IC. Bang, "Egg development and early life history of the Natural Monument species Hemibarbusmylodon (Pisces: Cyprinidae) in Korea", J. Appl. Ichthyol. 29, 101-108, **2017**
18. CV. Horie, "*Materials for conservation: organic consolidants*", adhesives and coatings. Routledge; **2010**.
19. B, Nafri, H., Mohseni, "*Properties of materials / tools / materials / materials*", second edition, Afaf Publishing, Tehran, ***1999***.
20. *CV. Houri, "Materials used in the restoration of organic solvents, adhesives and polishes", (*translated by Abolfazl Semnani, Hamid Farahmand Boroujeni), University of Arts, Tehran, *1999.*
21. G. Lustrato, G. Alfano, A. Andreotti, MP. Colombini, G.Ranalli, "Fast biocleaning of mediaeval frescoes using viable bacterial cells", Int. Biodeterior. Biodegradation. 69, 51-61. **2012**.
22. F. Pozzi, J. Arslanoglu, F. Galluzzi, C. Tokarski, R. Snyder "Mixing, dipping, and fixing: the experimental drawing techniques of Thomas Gainsborough," Herit. Sci. 8, 1-4, **2020**.
23. B. Singer, TE. Aslaksby, B. Topalova-Casadiego, ES. Tveit, "Investigation of materials used by Edvard Munch", Stud. Conserv. 55, 274-292, **2010**.
24. A. Andreotti, S. Baroni, I. Bonaduce, S. Bozza, E. Cantisani, T. Ismaelli, S. Vettori, "Ancient restorations at Hierapolis of Phrygia (Denizli, Turkey): Interdisciplinary research on materials and technologies", J. Archaeol. Sci, 21, 862-871, **2018**.
25. L. Ventolà, M. Vendrell, P. Giraldez, L. Merino, "Traditional organic additives improve lime mortars: New old materials for restoration and building natural stone fabrics", Constr. Build. Mater. 25, 3313-3318, **2011.**
26. S. Kuckova, R. Hynek, M. Kodicek, "Application of peptide mass mapping on proteins in historical mortars", J. Cult. Herit. 10, 244-247, **2009**.
27. M. Rinke, "Terner&Chopard and the new timber-Early Technological Development and Application of Laminated Timber in Switzerland", J. Opt. Soc. Am. B. 1, 197-204, **2015**.
28. AH. Conner, "*Wood: adhesives. Encyclopedia of materials*", Amsterdam; New York: Elsevier Science, **2001.**
29. C. Cattò, M. Gambino, F. Cappitelli, C. Duce, I. Bonaduce, F. Forlani, "Sidestepping the challenge of casein quantification in ancient paintings by dot-blot immunoassay", Microchem. J. 134, 362-369, **2017.**
30. P. Villa, L. Pollarolo, I. Degano, L. Birolo, M. Pasero, C. Biagioni, K. Douka, R. Vinciguerra, JJ. Lucejko, L. Wadley, "A milk and ochre paint mixture used 49,000 years ago at Sibudu, South Africa", PloS one. 10, 1-12, **2015**.
31. MÁ. De Buergo, RF. González, "*Protective patinas applied on stony façades of historical buildings in the past*", Constr. Build. Mater. 17. 83-89, **2003.**
32. C. Duce, L. Ghezzi, M. Onor, I. Bonaduce, MP. Colombini, MR. Tine, E. Bramanti, "Physico-chemical characterization of protein–pigment interactions in tempera paint reconstructions: casein/cinnabar and albumin/cinnabar", Anal. Bioanal. Chem. 402, 2183-2193, **2012**.
33. LG. Nascimento, F. Casanova, NF. Silva, AV. de Carvalho Teixeira, AF. de Carvalho, "Casein-based hydrogels: A mini-review", J. Agric. Food Chem. 314, 126063**, 2020**
34. X. Wang, C. Gou, C. Gao, Y. Song, J. Zhang, J. Huang, M. Hui "Synthesis of casein-γ-polyglutamic acid hydrogels by microbial transglutaminase-mediated gelation for controlled release of drugs", J. Biomater .Appl. 36, 237-245, **2021.**
35. M.Perloff, "Violence and Precision: The Manifesto as Art Form. Chicago Review", Jstor, 34, 65-101, **1984**.
36. H. Matisse, G. Levin, J. Cauman, "Researching at the Archives of American Art: henri matisse's letters to walter pach", Arch. Am. Art J. 49, 28-41, **2010**.
37. RJ. Gettens, GL. Stout, "*Painting materials: a short encyclopedia*", Courier Corporation, **2012.**
38. D. Costanzo, "pinting in casein", http://www. davidcostanzoart .com/paintings-in-casein.html, **2021.**

39. A. Chambery, A. Di Maro, C. Sanges, V. Severino, M. Tarantino, A. Lamberti, A. Parente, P. Arcari, "Improved procedure for protein binder analysis in mural painting by LC-ESI/Qq-TOF mass spectrometry: detection of different milk species by casein proteotypic peptides", Anal. Bioanal. Chem. Res. 395, 2281-2291, **2009**.
40. *H. Yaghoubzadeh, M., Razani,* "A review of the structure, optimization and applications of silk adhesive, J. Stud. Color world, 11, 1-12, ***2022***
41. SI. Sbeams, "*probe neutral la as just de given. Wood Handbook*", Basic information on wood as a material of construction with data for its use in design and specifications, **1940.**
42. D. Brouse, "*Behavior of casein and blood glue joints under different conditions of exposure*", **1934**.
43. G. Ervin, "Bibliography relating to farm structures", US Department of Agriculture**, 1931.**
44. JL. Audic, B. Chaufer, G. Daufin, "Non-food applications of milk components and dairy co-products: A review", Le Lait. 83, 417-38, **2003**.
45. CA. Eckelman, "*Brief survey of wood adhesives. West Lafayette*", Purdue University Cooperative Extension Service; **1999**.
46. S. Butterman, "The influence of the method of manufacture on the use of casein in glue making", Ind. Eng. Chem. 12, 141-144, **1920**.
47. R. Schwarzenbrunner, MC. Barbu, A. Petutschnigg, EM. Tudor, "*Water-Resistant Casein-Based Adhesives for Veneer Bonding in Biodegradable Ski Cores"*, Carbohydr. Polym. 12, 1745, **2020**.
48. LL. Muller, "Manufacture of casein, caseinates and co-precipitates", Dev. Dairy chem. 1, 315-337, **1982**.
49. *A. Kolnir, "Natural adhesives and polishes"*, translated by Hamid Farahmand Boroujeni, Isfahan, Fajr Publishing, ***1999***.
50. J. Liu, A. Hui, J. Ma, Z. Chen, Y. Peng, "Fabrication and application of hollow ZnOnanospheres in antimicrobial casein-based coatings", Int. J. Appl. Ceram. Technol. 14, 128-134**, 2017**.
51. EC. Hulmer, "Notes on the formulation and application of acrylic coatings", Stud. Conserv. 17, 211-213, **1972**.
52. A. Jenkins, The story of milk and the industry that serves it. DrinkaPinta. The story of milk and the industry that serves it. **1970**.
53. JB. Coulon, B. Rémond, "Variations in milk output and milk protein content in response to the level of energy supply to the dairy cow: a review", Livest. prod. Sci. 29, 31-47, **1991**.
54. HW. Heid, TW. Keenan, "Intracellular origin and secretion of milk fat globules", Eur. J. Cell Biol. 84, 245-258, **2005**
55. N. Vahčić, M. Hruškar, K. Marković, M. Banović, IC. Barić, "*Essential minerals in milk and their daily intake through milk consumption*", Mljekarstvo/Dairy. 60, **2010**.
56. H. McKenzie, "Milk Proteins V1: Chemistry and molecular biology", Elsevier, **2012**.
57. M. Nieuwland, WG. Bouwman, ML. Bennink, E. Silletti, HH.de Jongh, "Characterizing length scales that determine the mechanical behavior of gels from crosslinked casein micelles", Food Biophys. 10, 416-427, 2015.
58. C. Villa, J. Costa, MB. Oliveira, I. Mafra, "*Bovine milk allergens: A comprehensive review*", Compr. Rev. Food Sci. Food Saf. 17, 137-164, **2018**.
59. AB. Reddy, B. Manjula, K. Sudhakar, V. Sivanjineyulu, T. Jayaramudu, ER. Sadiku, "*Polyethylene/other biomaterials-based biocomposites and bionanocomposites*", Polym. Compos. 20, 279-314, **2016**.
60. *R. White, J.A. Mills, "Organic Chemistry and Museum Works"*, (translated by Abolfazl Semnani and Hamid Farahmand Boroujeni), Goldasteh Publishing, Isfahan, first edition, ***2005***.
61. CM. Beliciu, CI. Moraru, "Effect of solvent and temperature on the size distribution of casein micelles measured by dynamic light scattering", J. Dairy Sci. 92, 1829-1839, **2009**.
62. B. Harzallah, V. Aguié-Béghin, Douillard R, L. Bosio, "A structural study of β-casein adsorbed layers at the air–water interface using X-ray and neutron reflectivity", Int. J. Biol. Macromol. 23, 73-84, **1998**
63. DJ McMahon, RJ Brown, "Composition, structure, and integrity of casein micelles: a review", J. Dairy Sci. 67, 499-512, **1984**.
64. R. Trejo, T. Dokland, J. Jurat-Fuentes, F. Harte, "Cryo-transmission electron tomography of native casein micelles from bovine milk", J. Dairy Sci. 94, 5770-5775, **2011.**
65. SM Kelly, TJ Jess, NC.Price, "How to study proteins by circular dichroism", Biochimica. Et. Biophysica. Acta. 1751, 119-139, **2005**.
66. M. Mann, S. Ong, M. Grønborg, H. Steen, ON. Jensen, A. Pandey, "Analysis of protein phosphorylation using mass spectrometry: deciphering the phosphoproteome", Trends Biotechnol. 20, 261-268, **2002**.
67. B. Stewart, "Methods of material decomposition in the conservation and restoration of historical monuments", (translated by Masoud Bagherzadeh Kathiri), Tabriz University of Islamic Art, Tabriz, first edition, **2014**.
68. M.Friedman, "Applications of the ninhydrin reaction for analysis of amino acids, peptides, and proteins to agricultural and biomedical sciences", J. Agric. Food. Chem. 52, 385-406, **2004**.
69. W. Fremout, J. Sanyova, S. Saverwyns, P. Vandenabeele, L. Moens, "Identification of protein binders in works of art by high-performance liquid chromatography–diode array detector analysis of their tryptic digests". Anal. Bioanal.Chem. 393, 1991-1999, **2009**.
70. DM. Byler, HM. Farrell, H. Susi, "Raman spectroscopic study of casein structure", J. Dairy Sci. 71, 2622-2629, **1988**.
71. E. Smith, G. Dent, "*Modern Raman spectroscopy: a practical approach*", John Wiley & Sons, **2019.**
72. K. Lata, "Gas chromatography-mass spectrometry analysis of bioactive constituents from the marine Streptomyces". Asian J. Pharm. Clin. Res. 244-246, **2015**.
73. M. Pan, L. Tong, X. Chi, N. Ai, Y. Cao, B. Sun, "*Comparison of sensory and electronic tongue analysis combined with HS-SPME-GC-MS in the evaluation of skim milk processed with different preheating treatments*", Mol. 24, 1650, **2019**
74. HJ. Hübschmann, "*Handbook of GC-MS: fundamentals and applications*", John Wiley & Sons, **2015**.
75. AI. Ruiz-Matute, O. Hernández-Hernández, S. Rodríguez-Sánchez, ML Sanz, I. Martínez-Castro "Derivatization of carbohydrates for GC and GC–MS analyses", J. Chromatogr. B. 879, 1226-1240, **2011**.
76. DS. Horne, "Casein micelle structure: models and muddles". Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 11, 148-153, **2006.**
77. RM. Jarvis, EW. Blanch, AP. Golovanov, J. Screen, R. Goodacre, "Quantification of casein phosphorylation with conformational interpretation using Raman spectroscopy", Analyst. 132, 1053-1060, 2007.
78. D. Lauwers, AG. Hutado, V. Tanevska, L. Moens, D. Bersani, P. Vandenabeele, "Characterisation of a portable

Raman spectrometer for in situ analysis of art objects", Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc. 24; 294-301**, 2014**.
79. Z. Wang, C.Benning, "Arabidopsis thaliana polar glycerolipid profiling by thin layer chromatography (TLC) coupled with gas-liquid chromatography (GLC)", J. Visualized Exp. 18, 2518, **2011**.
80. W. Fremout, "Tryptic cleavage of proteinaceous paint: a high-performance protein binder analytical technique", Doctoral dissertation, Ghent University, **2014**.
81. I. Bonaduce, E. Ribechini, F. Modugno, MP.Colombini, "Analytical approaches based on gas chromatography mass spectrometry (GC/MS) to study organic materials in artworks and archaeological objects", Trends Analyt. Chem. 347, 291-327, **2017**.
82. L. Wagner, M. Peukert, B. Kranz, N. Gerhardt, S. Andrée, U. Busch, DA. Brüggemann, "Comparison of Targeted (HPLC) and Nontargeted (GC-MS and NMR) Approaches for the Detection of Undeclared Addition of Protein Hydrolysates in Turkey Breast Muscle", *Food*. 9, 1084, **2020.**
83. Max Planck Golem Institute.Golm Metabolome Database, http://gmd.mpimp-golm.mpg.de/Analytes/420214ac-0bcc-4a55-89f0-83a32b8c7062.aspx.**2008**.

How to cite this article:

H. Yagubzadeh, M. Razani, A Review of the Chemical Structure, Applications & Methods of Identifying Casein Adhesives in Historical Properties, *J. Stud. Color world,* 12, 1(2022), 21-35.

DOR: 20.1001.1.22517278.1401.12.1.3.8