

می‌کند. نظریه ابصار در المناظر علی‌رغم ممنوعیتی که روشهای ریاضی و هندسی در بررسی پدیدارهای تحت القمری با آن مواجه بوده‌اند، متهورانه و به طرزی موثر آزمایش و تجربه را با نظریه‌پردازی هندسی در هم می‌آمیزد و مؤلف خویش را از پس اعصار و قرون بعنوان شخصیتی پیشرو در روش مدرن علم مطرح می‌سازد.

زعفران عامل ثبات «سبز زنگار» در نگاره‌های ایرانی

ماندانا برکشلی

پژوهشگر در مرمت آثار هنری و استادیار دانشگاه هنر

چکیده

زعفران برای ثبات رنگ سبز زنگار استفاده می‌شود. این مطلب را هنرمندان ایرانی از قرن‌ها پیش می‌شناختند و از آن برای جلوگیری از تخریب مینیاتورهایی رنگ به روی کاغذ می‌کشیدند بهره بردند.

آزمایشهای شیمیایی که بوسیله نگارنده این مقاله بر روی چند مینیاتور قدیمی انجام گرفت نه تنها وجود زعفران را در این مینیاتورها محرز ساختند، بلکه نظریه هنرمندان پیشین را نیز تأیید کردند.

کلید واژه‌ها زعفران، سبز زنگار، مینیاتور، تخریب - رنگدانه، فلهینگ، میرعلی هروی

مقدمه

رنگ سبز زنگار از دیرباز توجه هنرمندان و نقاشان را بخود جلب کرده و علی‌رغم عدم ثبات و خاصیت تخریبی‌اش در آثار هنری بکار رفته است. این رنگ بویژه در تذهیب نسخ خطی فارسی و عربی و نیز مینیاتورهای اسلامی بسیار مورد استفاده بوده است. رنگ زنگار به مرور زمان تغییر رنگ داده و به رنگ قهوه‌ای تبدیل می‌شود و پس از این دگرگونی، تخریب نهایی روی می‌دهد و بدینگونه آثار هنری کاغذی را آسیب می‌رساند. تخریب زنگار بر هنرمندان قدیمی ایران پوشیده نبوده است؛ زیرا این هنرمندان برای پیشگیری از این آفت هنری آنرا با زعفران می‌آمیختند و همین امر موجب ثبات این رنگ می‌شده است.

این عامل ثبات رنگ زنگار را در رساله‌ها و متون تاریخی دوره صفویه تا عصر قاجار می‌توان مشاهده کرد. نگارنده این مقاله با مقایسه مینیاتورهای ایرانی یا مینیاتورهای هم عصر آن در سایر نقاط جهان، متوجه ثبات رنگ زنگار در مینیاتورهای ایرانی شد، چیزی که در مینیاتورهای کشورهای دیگر اسلامی وجود نداشت.

نتایج بررسی‌های علمی آزمایشگاهی در مورد شناسائی ترکیبات شیمیائی زنگار، در مینیاتورهای ایرانی، وجود زعفران را در زنگار بعنوان عامل باز دارنده تخریب این رنگ، اثبات کرد و بر ادعای هنرمندان ایرانی قرون پانزدهم و شانزدهم دوره تیموری و صفویه مبتنی بر استفاده زعفران در زنگار به منظور پیشگیری از تخریب آن صحنه گذاشت. و به طریقه علمی آزمایشگاهی خصوصیت زعفران شناسایی شد و عدم تخریب زنگار توسط زعفران برای نخستین بار مطرح گردید و در مجامع علمی به اثبات رسید.

در نخستین بخش از این مقاله طرز تهیه سبز زنگار از دیدگاه تاریخی و علمی مورد بررسی قرار گرفته و به محصولات شیمیائی حاصل از ساخت این رنگ و مراحل تخریب آنها اشاره می‌شود.

در بخش دوم آزمایشهای علمی در خصوص کشف زعفران به عنوان عامل باز دارنده در سه مرحله تشریح می‌گردد.

تاریخچه رنگهای مس دار

تا قرن نوزدهم که صنعت رنگسازی توسعه پیدا کرد تنها تعداد کمی رنگ سبز با ثبات رنگی، بایدار شیمیایی و قدرت پوششی رنگ متناسب مورد استفاده قرار گرفته بودند. اگرچه هنرمندان نسبت به طبیعت مخرب و عدم دوام رنگهای سبز سنتی مس دار آگاهی داشتند، با وجود این استفاده از این رنگها کماکان تا اوایل قرن بیستم رواج داشت.

بعضی از این رنگها مثل مالاشیت (کربنات بازی مس) و زنگار بازی و خنتی (استات مس در ترکیبات مختلف) در ادوار کهن مورد استفاده بوده‌اند. در میان رنگهای سبز مس دار، زنگار و مالاشیت برای رنگ آمیزی کتب و نسخ خطی رواج بیشتری داشته‌اند. مالاشیت، همواره به عنوان یک رنگ بادوام و بی ضرر برای کاغذ و پارشمن شهرت داشته است. برعکس، انواع ترکیبات زنگار بعنوان یک ماده رنگی مخرب شناخته شده است.

متون قدیمی طرز تهیه‌های متفاوتی را برای سبز زنگار ذکر کرده‌اند. بستگی به نوع سرکه و افزودن مواد متفاوتی چون ادرار، عسل و غیره ترکیبات مس دار متفاوتی حاصل می‌شود. این

ترکیبات دارای رنگهای مختلف بوده و قابلیت انحلالشان نیز متفاوت است. اطلاعات کمی در مورد ترکیبات دقیق زنگار مورد استفاده در تذهیب نسخ خطی مربوط به قرون وسطی در دست است.

روشهای مختلف برای تهیه انواع رنگ سبز مس دار که در متون کهن بر همه آنها واژه زنگار اطلاق می‌شود، موجود است.

روش متداول تهیه زنگار چنین بوده است که در یک محفظه بسته، صفحه مسی را بر فراز سرکه داغ می‌آویختند تا اینکه بلورهای سبزرنگی روی صفحه مسی شکل گیرد. در تمام دستورالعملها، واکنش فلز مس با یک آلیاژ مس (مفرغ یا برنج)، نسبت به سرکه در حضور اکسیژن و در غیاب دی اکسید گرین انجام می‌شده است. کل این فرایند در دمای بالا مثل توده پهن یا زباله صورت می‌گرفته است.

محصولات این فرایند مخلوط پیچیده‌ای از استات بازی و خنتی مس، مالاشیت و فلزهای اضافه دیگری است که هنوز تشخیص داده نشده است و قابل توجه است که دستورالعملهای متنوع موجود ما را به رنگهای سبز مس دار مختلفی از قبیل سبز نمک (salt green) یا سبز اسپانیولی (spanish green) هدایت می‌کند.

سبز نمک مشابه زنگار تهیه می‌شده با این تفاوت که صفحات مس با عسل و نمک طعام پوشیده می‌شده است. نتیجه محصولات، این بار نیز مخلوطی از نمکهای بازی مس بوده است. در کنار استات و کربنات مس، کلرید بازی مس نیز شکل می‌گرفته است.^۱

در اروپای غربی نیز معمولاً زنگار از آمیزش مس و آلیاژهای آن با سرکه فراهم می‌شده است. در روسیه و صربستان به جای سرکه از شیر ترشیده استفاده می‌کرده‌اند. این روش منجر به محصولات مختلف رنگی می‌شده است. تحقیقات نشان می‌دهد که ترکیبات شیمیائی این رنگ مشابه با رنگ مالاشیت است.^۲

زنگار توسط ایرانیها به هندیهما معرفی شد چنان که تا قرن پانزدهم هیچ سند تاریخی مبتنی بر استفاده از زنگار در هندوستان نمی‌بینیم. بر طبق نسخه‌های خطی اسرار الخط^۳ هندیهما برای تهیه زنگار، نوشادر (کلرید آمونیوم) را در ظرفی ریخته و به اندازه نصف آن براده‌های مس به آن

1. Banik, G.: Discolouration of green copper pigments in manuscripts and works of graphic art. Restaurator 10 (1989): 10.

2. Naumova, M.M., & S.A. Pisareva: A note on the use of blue and green copper compounds in paintings. Studies in Conservation 39 (1994).

3. O.P. Agrawal, O.P.A Study of the technique and materials of Indian illustrated manuscripts, ICOM, 1969.

اضافه می‌کردند. سپس سرکه را قطره قطره اضافه کرده و با دسته چوبی سرپهن آن را هم می‌زدند تا زنگار به دست آید.

در ایران روشهای مختلفی در یاب تهیه رنگ زنگار از متون دوره صفویه به دست آمده است. روش اول مشابه روشی است که به هندیها معرفی شده و از ترکیب مس و نوشادر و سرکه تهیه می‌شده است.^۴ به طور مثال مجنون رفیق هروی در رساله سواد الخط برای گرفتن زنگار این چنین می‌نویسد:

یک رطل نوشادر و نیم رطل خرده مس در کاسه کن، و آب سرکه انگوری در وی چکان، و چوبی که سر آن چون سم شتر بوده باشد، در آن کاسه صلاویه می‌کن تا آنگاه که زنگار گردد.

روش دوم در چندین رساله مطرح شده است که مربوط به دوره‌های صفویه تا قاجار می‌باشد. در این روش تکه‌های مس و سرکه انگور کهنه را به یک نسبت در ظرفی ریخته و برای ۴۰ روز از بالای چاه بسته‌ای آویزان می‌کردند. صادق بیگ افشار در رساله قانون الصور، ساختن زنگار را به صورت شعر این چنین بیان می‌کند:^۵

یکن چاهی دوگز در جای نمناک
بریز از سرکه ناصاف چندان
در آن جایی بنه یک مه کم و بیش
پس از یک ماه بنگر کان تمامی

روش سوم که در رساله‌های مختلف ذکر شده است، مشابه روش اول است با این تفاوت که به جای سرکه از ماست گوسفندی استفاده می‌شده است. میرعلی هروی در رساله مداد الخطوط روشهای مختلف ساخت زنگار را توضیح داده و در مورد روش سوم این چنین می‌نویسد:^۶

خرده مس و سرکه انگور کهنه تند برابر یکدیگر به هم آمیخته در چاه آب آویزند تا چهل روز بر او بگذرد، پس چون بیرون آورند زنگار باشد در نهایت خوبی و اگر به عوض سرکه آب ماست کنند شاید، و چون خواهند که آن را حل کنند و با آن کتابت کنند در کاسه چینی با صمغ و انزروت حل کرده بکار برند.

۲- ترکیبات شیمیایی سبز زنگار

هنوز کاملاً اثر عنصرهای فلزی آلیاژ شده با مس بر روی ترکیب و واکنش رنگ حاصله

شناخته شده نیست. به علاوه قابل ذکر است که افزودنیهای مختلف و انواع مختلف سرکه مورد استفاده در زنگار نه تنها ترکیب استازها را حاصل می‌آورد بلکه نمکهای اسیدی مالنیک (malates) و اسید تارتریک (tartrates) را نیز منجر می‌شود.

ترکیبات شیمیائی و واکنش محصولات بدست آمده توسط دستورالعمل‌های قرون وسطی، دوره صفویه و دوره‌های بعد آن با انواع زنگارهای جدید متفاوت است. این طور به نظر می‌رسد که واژه زنگار در منابع تاریخی برای محصولات مختلفی استفاده می‌شده به طوری که گاهی رنگ حاصله تقریباً در آب نامحلول قید شده و در جای دیگر حلالت بالایی را در آب از خود نشان داده است. به نظر می‌رسد قابلیت انحلال یک کلمه کلیدی برای واکنش شیمیائی ترکیبات مسی بخصوص در محیطهای آلی است.

همانطور که قبلاً گفته شد در صنایع مربوط به روشهای تهیه رنگهای نقاشی، دستورالعمل‌های بسیار در مورد تهیه رنگهای سبز مس دار قید شده است. این روشها تعداد زیادی از نمکهای بازی مس را تولید می‌کند. آنالیز نمونه‌های اصلی نشان می‌دهد که ترکیبات غیر معمول مسی بسیاری بجز مالاشیت و استات مس (زنگار) در قسمتهای سبز مذهب حضور دارند. اغلب این پدیده‌ها شانه‌ای این است که واکنش شیمیائی رنگ بصورت ماده رنگی انجام پذیرفته است.

۳- مراحل تخریب زنگار

اگرچه دانش ما نسبت به مکانیزم شیمیائی تخریب کاغذ توسط رنگهای مس دار کامل نیست، اما تحقیقات انجام شده نتایج زیر را تأیید می‌کند:

- تخریب در سه مرحله صورت می‌پذیرد:

۱- رنگ سبز از بافت کاغذ عبور می‌کند.

۲- در پشت کاغذ در منطقه رنگ شده ناحیه قهوه‌ای رنگ به جا می‌گذارد.

۳- در آخرین مرحله کاغذ شکننده و با کوچکترین حرکت قسمت رنگ شده سوراخ می‌گردد.

- عوامل مکانیکی زیردر مکانیزم تخریب نقش مؤثری دارند:

۱- فرسودگی طبیعی کاغذ.

۲- ترکیب شیمیایی رنگ.

۳- وجود ورقه‌های فلزی و امکان ایجاد واکنش شیمیائی با تکیه گاه و بست.

۴- تأثیر شدید آلودگی هوا و محیط و شرایط نگهداری بخصوص دما و رطوبت بر مراحل

تخریب.

۴- سلطان احمد مجنون رفیق هروی، سواد الخط، ۹۳۰-۹۲۶ ه. ق. شماره ۵۲۶، کتابخانه ملی ملک.

۵- صادق بیگ افشار، قانون الصور، ۱۰۱۰ ه. ق. شماره ۶۳۲۵، کتابخانه ملی ملک و شماره ۲۷۹۵ کتابخانه مرکزی دانشگاه تهران.

۶- میرعلی هروی، مداد الخطوط، ۹۰۱ ه. ق. کتابخانه شخصی استاد رضا مابیل هروی.

۴- فرآیند تخریب رنگدانه

در مورد قسمتهای تخریب شده لایه رنگ، تجزیه و تحلیل رنگدانه بسیار مشکل است. در بسیاری موارد، تشخیص ترکیبات مس در قسمتهای تخریب شده، غیر ممکن است چرا که واکنش بخشی از محصولات آمورفی رنگدانه مس با مشتقات سلولز، آنها را غیرقابل تشخیص نموده است. در آزمایشات انجام شده با دستگاههای SEM و EDX، زنگار، مالاشیت و کلرید بازی مس (مس ۵۵٪، کلر ۱۶ - ۱۵٪) تشخیص داده شده است. اگرچه هیچ رابطه‌ای بین حضور کلر و مقدار تخریب پیدا نشده است. از طرف دیگر افزایش تخریب تکیه گاه کاغذی یا کاهش مقدار مس باقی مانده در رنگدانه و افزایش مس در الیاف کاغذ همراه است. آزمایشات انجام شده بر روی نمونه‌های رنگ مس دار، در قسمت تخریب شده نشان می‌دهد که با بالا رفتن تخریب، مقدار مس باقیمانده در رنگدانه پایین می‌آید. در مواردی که مقدار تخریب به منتها درجه می‌رسد مقدار مس بین ۸ تا ۱۰ درصد پایین می‌آید، که در اینصورت تشخیص نوع رنگ اصلی مورد استفاده غیر ممکن می‌شود. نکته قابل توجه این است که در تمام موارد در جایی که مقدار منگنز در حد بالایی در لایه رنگ حضور داشته، تخریب به مراتب کمتر یا اصلاً وجود نداشته است.

۵- فرآیند تخریب تکیه گاه

بر طبق تحقیقات مورفولوژی الیاف کاغذ توسط میکروسکوپ الکترونی (SEM)، تغییرات اساسی مثل سطوح شکاف خورده یا ریشه شدن الیاف، به ندرت در نمونه‌های تخریب شده به چشم می‌خورد. اگرچه تحقیقاتی که در مورد برش قطعی الیاف انجام شده این موضوع را کاملاً روشن می‌سازد که بیشترین تخریب الیاف کاغذ در قسمت داخلی است و تغییرات شدید داخلی را که بیشتر تشکیل حفره‌های بزرگ مرکزی می‌دهد می‌توان دید. برعکس الیافی که در ناحیه رنگ شده هستند تقریباً سالم مانده و به هیچ وجه تخریب نشده‌اند. به نظر می‌رسد تخریب الیاف در ابتدا از (Lumen) شروع می‌شود و آزمایشات آنالیز عنصری، حجم زیادی از مس (حدود ۸ تا ۱۰ درصد) را در قسمت داخلی الیاف نشان می‌دهد. بنابراین می‌توان فرض نمود که خصوصاً ترکیبات مس قابل حل در آب و مواد جاذب الرطوبه مثل زنگار (استات مس، Verdigris) بیشترین تخریب را در رنگدانه و تکیه گاه ایجاد می‌کند.

تعیین درجه پولیریزاسیون (DP) سلولز در نمونه‌های کاغذ مورد آزمایش کاملاً با نتایج آزمایشات مورفولوژی مطابقت دارد. درجه پولیریزاسیون (DP) نمونه‌های کاغذی مربوط به

قسمتهای رنگ نشده بین ۲۰۰ و ۵۰۰ است که این مقدار برای استحکام تکیه گاه کاغذی کاملاً مناسب است. برعکس، درجه پولیریزاسیون نمونه‌های رنگ شده در قسمتهای تخریب شده به میزان قابل توجهی پایین بوده و در حد ۶۳ و ۷۶ درجه بوده است. درجه پایین پولیریزاسیون در قسمتهای تخریب شده عدم استحکام و عدم انعطاف کاغذ را روشن می‌سازد.

در نمونه‌هایی که تخریب بسیار بالایی داشته‌اند، حضور مس (Cu_۲) یک ظرفیتی در کنار مس (Cu_۲) دو ظرفیتی را توسط آزمایشات میکروشمیائی^۷ نشان داده شده است. تشکیل ترکیبات مس با وجود مس یک ظرفیتی می‌تواند به این ترتیب توجیه شود که یک عمل احیاء بر روی مس طبیعی می‌تواند مس را به عدد اکسیداسیون +۲ برساند. به عبارت دیگر مقدمه فوق این نتیجه را در بردارد که اکسیداسیون سلولز و پس از آن احیای ترکیب مس دو ظرفیتی که از اصل، اساس رنگ مورد استفاده بوده است می‌تواند اتفاق افتد. توجیه این نکته با دو واکنش میسر است.

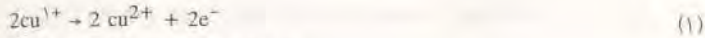
۱- در محیط اسیدی طی یک مکانیسم رادیکالی و به کمک کاتالیز استات مس کربوهیدراتها اکسیده و تجزیه می‌گردند.

۲- در محیط قلیایی اکسیداسیون تخریبی سلولز توسط یونهای مس کاتالیز می‌شود و منجر به تشکیل گروههای احیاء شده می‌گردد. این واکنش‌ها مطابق واکنش مشهور فلهینگ انجام می‌پذیرد.

بر طبق گزارشات علمی، آزمایشات نشان داده که هر دو واکنش می‌تواند پدید آید. زنجیره سلولز در شرایط اسیدی در قسمت اتصال زنجیره‌ای گلوکوزیدی شکسته می‌شود. در شرایط اسیدی و حتی در شرایط خنثی گروههای جدید انتهایی تشکیل شده آلدئیدها هستند. در شرایط قلیایی گروههای جدید انتهایی کربوکسیلاتها هستند. قسمتهای غیر معمولی آمورفی الیاف سلولز توسط هیدرولیز و اکسیداسیون، اول صدمه می‌بینند.

بر طبق مطالعات علمی تأثیر اسیدیت و اکسیداسیون را روی سلولز تجزیه شده می‌توان تخمین زد. تأثیر pH روی اکسیداسیون سلولز هنوز به طور کامل روشن نشده است و بستگی به نوع محیط اکسیدان دارد. انتقال یونهای فلزی مثل مس قابلیت این را دارند که در طیف وسیع pH عمل دیپولیمریزه شدن زنجیره سلولز را کاتالیز کنند. به نظر می‌رسد که عوامل مکانیکی و

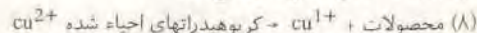
7. Banik, G., & J. Fonahlo; Some aspects concerning degradation phenomena of paper caused by green copper containing pigment. Preprints of the 6th Triennial Meeting of the ICOM Committee for Conservation. Ottawa 1981; 14, 1 - 4.



همچنین در اینجا، ارزش pH افزایش یافته است. تشکیل موضعی هیدروکسید قلیایی (OH) همچنین امکان دارد. بهمین منظور، اتو اکسیداسیون سلولز تحت شرایط قلیایی، توسط یونهای مس کاتالیز شده، به عنوان دومین مرحله واکنش کاملاً قانع کننده بنظر می‌رسد. در خلال اتو اکسیداسیون سلولز، کربوهیدراتهای احیاء شده شکل گرفته، چنانچه قبلاً توضیح داده شد، با مس دو ظرفیتی Cu^{2+} بر اساس قانون فلهینگ، به واکنش خود ادامه می‌دهد. محصولات این واکنش بدفعات در بسیاری از نمونه‌های تخریب شده توسط تکنیک گاز کروموتوگرافی و روشهای میکرو شیمیائی ردیابی شده است. از این نتایج می‌توان فرض کرد که در مرحله نهایی روند تخریب آخرین مرحله تخریب و قهوه‌ای شدن کاغذ واکنشی شبیه به واکنش فلهینگ را دارد. در ابتدا می‌توان تصور کرد که اگر رطوبت کافی حضور داشته باشد، مس دو ظرفیتی Cu^{2+} تبدیل به محلول می‌شود. خوردگی فلز به صورت اتوکاتالیتکالی (auto-catalytically)، اگر فلز مس یا برنج در کنار یونهای مس دو ظرفیتی حضور داشته باشد تسریع می‌یابد. مس می‌تواند اکسیژن را دیپولاریزه (depolarize) کرده چنانچه یونهای OH تشکیل گردد. معادلات (۳) تا (۷) مکانیزم واکنش پیشنهادی را شرح می‌دهد:



در حضور نمکهای قلیایی، هیدروکسید قلیایی در طی اکسیداسیون فلز به طور موضعی شکل می‌گیرد. به این ترتیب می‌توان فرض نمود که خوردگی آلیاژهای مس و تشکیل موضعی هیدروکسید قلیایی، تخریب اکسیداسیون سلولز را منجر می‌شود. این واکنش مسئول شکنندگی تکیه‌گاه کاغذی بوده و تا زمانی که به مقدار کافی رطوبت و فلز غیر خورده شده روی کاغذ حضور داشته باشد ادامه می‌یابد. بعلاوه، در همین شرایط مس دو ظرفیتی بر طبق معادله (۸) براساس واکنش فلهینگ عکس العمل نشان می‌دهد.



این واکنش همچنین توسط واکنش برگشت مس یک ظرفیتی Cu^{1+} به مس دو ظرفیتی

سرعت واکنش آتقدر تعیین کننده نمی‌باشند که pH در انتقال یون فلز و غلظت آن در فاز آلی تعیین کننده است.

تأثیر متقابل یونهای مس با سلولز تحت شرایط اسیدی و قلیایی اتفاق می‌افتد. حجم مقدار سلولز که یونهای مس را جذب می‌کند بسیار مهم است. یون مس به سادگی با پروتون گروههای کربوکسیل سلولز اکسیده شده یا قسمتی از سلولز اکسیده شده تحت شرایط مساعد مبادله می‌شود. اتصال مس به سلولز از طریق تشکیل کمپلکس یون فلزی یا گروههای هیدروکسیل همچنین امکان پذیر است. بر طبق گزارشات اخیر، جذب نوری مس به طور قابل ملاحظه‌ای با تشکیل گروههای کربوکسیل در سلولز که در نتیجه اکسیداسیون سلولز تحت شرایط قلیایی ایجاد می‌شود بالا می‌رود. به علاوه استات مس (زنگار) که کمی در آب محلول است در محیط آبی کمی اسیدی است. زنگار توسط الیاف سلولز بهتر از دیگر رنگدانه‌های مسی جذب می‌شود. مقدار جذب زنگار توسط سلولز شدیداً تحت تأثیر نوع افزاینده مورد استفاده مثل سرکه یا عسل می‌باشد.

واکنشهای شیمیایی تخریب

نتایجی که تا به حال بدست آمده مکانیزم شیمیایی تخریب را بطور دقیق هنوز روشن نساخته است. مسئله‌ای که می‌توان بطور قطع به آن اذعان نمود این است که واکنش تخریب، یک مکانیزم کاملاً اسیدی یا یک فرآیند کاملاً اکسیداسیون نیست.^۸ مشتقاتی که از واکنش فلهینگ بطور وضوح در نمونه‌های مورد آزمایش بدست آمده نشان دهنده این است که در مرحله نهایی روند تخریب حداقل بین مرز رنگدانه مس و لیف سلولز pH قلیایی فعال است. اما بسیار بعید است که تخریب بر طبق مکانیزم قلیایی شروع گردد چرا که رنگها معمولاً از همان ابتدا در محلول اسیدی مثل سرکه تهیه شده و مورد استفاده قرار می‌گیرند. پس می‌توان تصور کرد که در مرحله ابتدایی درجه پولیمریزاسیون DP سلولز توسط روند تخریب در شرایط اسیدی کاهش می‌یابد. بعلاوه اکسیداسیون سلولز تحت همین شرایط در حالی که Cu_2O شکل می‌گیرد، صورت می‌پذیرد. در شرایط رطوبتی و اکسیژن Cu_2O بی‌ثبات است و می‌تواند بر طبق واکنشهای (۱) و (۲) عکس العمل نشان دهد.

8. Banik, G., H. Stachelberger & O. Wächter: Investigation of destructive action of copper pigments on paper and consequences for conservation. In: Science and Technology in Service of Conservation, ed. N.S. Broumelle & G. Thompson, London 1982: 75 - 78.

cu^{2+} که با معادلات (۶) و (۷) وجه تشابه دارد در حضور رطوبت کافی تسریع می‌یابد.

تخریب زنگار از دیدگاه تاریخی

عدم ثبات بعضی از رنگهای مس دار از قدیم توسط هنرمندان در طول تاریخ بخوبی تشخیص داده شده بود. بطور مثال ستینی^۹ (cennini) در مورد زنگار چنین می‌گوید: «زنگار به چشم زیبا می‌آید ولی دوامی ندارد.»

و یا توفیلوس^{۱۰} (Theophilus) استفاده از سبز نمک (salt green) در تذهیب کتب را هشدار می‌دهد: «استفاده از سبز نمک در کتب مناسب نیست.»

بُعد تخریبی زنگار که اخیراً به صورت علمی و آزمایشگاهی بررسی شده بر قدام و اهل هنر ایرانی نیز پنهان نبوده است. بطور مثال در رساله در بیان کاغذ، مرکب و حل الوان در متعلق به قرن پانزدهم بعد از شرح روش تهیه زنگار به ویژگی تخریبی آن اشاره شده است.^{۱۱}

... اما خاصیت او (زنگار) آن است که چون مدتی برآید کاغذ را سوراخ سازد، بر دوام و قوام آن اعتماد و اعتضادی نباشد.

نکته قابل توجه و بسیار مهم این است که در بعضی از رسالات^{۱۲} و متون قدیمی اساتید فن افزودن زعفران به زنگار را نه تنها به عنوان ایجاد رنگ دلپذیر بسته‌ای (فستقی) بلکه به عنوان عامل بازدارنده تخریب زنگار تجویز نموده‌اند. بطور مثال در رساله‌های مرکب سازی و جلدسازی^{۱۳}، طلا و نقره و حل کردن آن^{۱۴} و مداد الخطوط بعد از شرح روشهای مختلف بدست آوردن زنگار به این نکته اشاره شده است که زنگار مخرب بوده و کاغذ را سوراخ می‌کند و برای این که از سوراخ شدن کاغذ جلوگیری شود توصیه کرده‌اند که به زنگار، زعفران اضافه شود. بطور مثال میرعلی هروی در مدادالخطوط این توصیه را چنین عنوان می‌کند:

9. Cennino Cennini: *The craftsman's handbook*, Translated by D.V. Thompson. New York: Dover 1954.

10. Theophilus, *On Diverse Arts* (translated by J.G. Hawthorne & c.s. Smith), New York, Dover, 1979.

۱۱. رساله در بیان کاغذ، مرکب و حل الوان، قرن نهم هجری، شماره ۴۷۶۷، کتابخانه مجلسی.

۱۲. تجیب مایل هروی، کتاب آرای در تمدن اسلامی، آستان قدس رضوی، ۱۳۷۲.

۱۳. علی حسینی، مرکب سازی و جلدسازی، بیان‌هایی از کشف الصنایع، عصر قاجار، شماره ۲۲۶۱ کتابخانه مرکزی دانشگاه تهران.

۱۴. رساله طلا و نقره و حل کردن آن، عهد صفوی، شماره ۵۳۴۲ کتابخانه مدرسه غرب همدان.

... اما چون مدتی کاغذ را به زنگاری که به آب ماست گرفته باشند سوراخ کند تدبیر آن است که اندک زعفران به آن ضم کنند تا پایدار بماند.

همچنین علی حسینی در مرکب سازی و جلدسازی بعد از شرح تمام روشهای تهیه زنگار این چنین می‌نویسد:

... نوع دیگر زنگار آن است که به عوض سرکه ماست کنند. چون خواهند که آن را حل نمایند آن را در کاسه چینی با صمغ و انزروت حل سازند و کتابت نمایند. اما چون مدتی ماند کاغذ را سوراخ کند و تدبیر آن است که اندکی زعفران یا آن مخلوط نمایند.

البته بسیاری از هنرمندان، زعفران را نه بعنوان عامل باز دارنده تخریب زنگار بلکه برای بدست آوردن رنگ سبز پسته‌ای توصیه به اضافه کردن آن به زنگار نموده‌اند. بطور مثال علی صیرقی در گزار صفا چنین می‌گوید:^{۱۵}

زعفران داخل زنگار نما پس بدان رنگ کتابت فرما

با توجه به مقدمه ذکر شده در مورد تاریخچه سبز زنگار و^{۱۶} همچنین به استناد رساله‌های تاریخی می‌توان نتیجه گرفت که ایرانیها تنها ملتی بوده‌اند که نه تنها آثار تخریبی زنگار را مطرح نموده‌اند بلکه استفاده از زعفران در زنگار را بعنوان یک عامل پیشگیری از تخریب زنگار توصیه نموده‌اند. این سند تاریخی مقدمه‌ای بوده است که مطالعات و تحقیقات علمی نگارنده را در چند سال اخیر در مورد زعفران که بر طبق توصیه‌های قدمای اهل هنر به رنگ زنگار در مینیاتورهای ایرانی اضافه شده است معطوف داشته و این ادعای تاریخی را براساس بررسی‌های علمی و آزمایشگاهی برای اولین بار به اثبات رساند که در ادامه مقاله به آن خواهیم پرداخت.

طرح مسئله

با مطالعه متون تاریخی دوره صفویه تا قاجار در مورد استفاده زنگار می‌توان ادعان کرد که هنرمندان ایرانی طبق توصیه‌های اساتید فن، زعفران را یا به عنوان بدست آوردن رنگ دلپذیر پسته‌ای و یا به انگیزه جلوگیری از سوراخ شدن کاغذ به زنگار اضافه نموده‌اند. در اینجا پرسش‌های زیر مطرح می‌شود: این ادعای تاریخی پشتوانه علمی دارد؟ آیا ردپای زعفران را

۱۵. علی صیرقی، گزار صفا، ۹۵۰ ه. ق، میکروفلم، شماره ۳۶۳۷ کتابخانه مرکزی دانشگاه تهران.

۱۶. ماندانا بركشني، «رنگ سبز زنگار و تخریب آن در مکتوبات مدقب» ژو، شماره ۲۸، ۱۳۷۶، صص ۱۶۸ - ۱۵۵.

می‌توان در سبز زنگار مورد استفاده در مینیاتورها و تذهیب‌های ایرانی ردیابی نمود؟ آیا براساسی زعفران از تخریب زنگار جلوگیری نموده، و بالاخره چنانچه بتوان به اثبات رساند که زعفران از دیدگاه علمی عامل بازدارنده تخریب زنگار بوده است کدام خصوصیت شیمیایی زعفران باعث این پدیده شده است؟ این سئوالات همگی توسط نگارنده از نظر علمی و آزمایشگاهی در سه مرحله بررسی شده است.

۱- اثبات حضور زعفران در زنگارهای تخریب نشده

در این مرحله به منظور دستیابی به شواهد علمی حضور زعفران در سبز زنگار به عنوان عامل بازدارنده تخریب، نمونه‌هایی از آثار منتخب از موزه ایران باستان و مجموعه‌های خصوصی جمع آوری و ترکیب رنگدانه‌های سبز آنها مورد شناسایی قرار گرفت. در این مرحله رنگهای یازده تذهیب و مینیاتور از قرن ۱۶ و ۱۷، دو جعبه رنگ متعلق به دوره صفویه و قاجار و همچنین ۲ مجموعه رنگ از هنرمندان نگارگر معاصر ایرانی مورد بررسی آزمایشگاهی قرار گرفت.

۲- اثبات نظریه زعفران بعنوان بافر عامل بازدارنده تخریب سبز زنگار

از آنجا که روند تخریب زنگار از محیط اسیدی شروع و در مرحله نهایی روند تخریب، pH قلبیایی فعال است، بر آن شدیم که خصوصیت بافوری زعفران را مورد مطالعه و بررسی قرار دهیم. چنانچه این خاصیت را بتوان در زعفران یافت می‌توان به نظریه اساتید گذشته و نوشته‌های آنان که بر تجربه استوار بوده صحه گذاشت، چراکه بافر یا تامپون قابلیت این را دارد که در محیط اسیدی یا بازی درجه pH خود را ثابت نگاهدارد. با اثبات این نظریه می‌توان این طور توجیه کرد که زعفران اضافه شده به زنگار به عنوان بافر یا تامپون در مرحله ابتدایی تخریب pH اسیدی زنگار را محدود کرده در روند نهایی تخریب از تشکیل موضعی هیدروکسید قلبیایی جلوگیری می‌کند و نهایتاً درجه تخریب را در محل رنگ شده کاهش می‌دهد.

۳- شناسایی عامل خصوصیت بافر یا تامپون در زعفران

در این مرحله خصوصیت شیمیایی زعفران بطور دقیق مورد مطالعه قرار گرفته بافوری بودن زعفران که بصورت بازدارنده تخریب در سبز زنگار عمل می‌کند مورد شناسایی قرار گرفت.

مرحله اول: اثبات وجود زعفران در زنگارهای تخریب نشده روش کار:

برای شناسایی ترکیبات شیمیایی رنگدانه‌های سبز مورد استفاده در مجموعه نمونه‌ها، روش‌های آزمایشگاهی متعددی مورد استفاده قرار گرفت که از جمله آنها روش آنالیز میکروسکوپی، روش میکروشمیایی (spot test)، پراش پرتو ایکس (XRD) و روش طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FT - IR) است.^{۱۷، ۱۸}

روش میکروسکوپی متداول برای تشخیص رنگدانه‌های متفاوت سبز که هر یک خصوصیت ویژه کریستالی دارند مورد استفاده قرار گرفت. (۲) رنگدانه‌ها به روش معمول توسط صمغ (Canada balsam) N=1.53 نمونه سازی شده، خصوصیت ویژه کریستالی آنها زیر نور انعکاسی و عبوری میکروسکوپ پولاریزان مشاهده و شناسایی شد. شناسایی تعدادی از رنگدانه‌ها توسط آنالیز میکروشمیایی یا تست نقطه‌ای (spot test) توسط تعیین حضور مس در رنگدانه‌های سبز مس دار و حضور آهن در رنگدانه‌هایی چون سبز سنگ (terre verte) تأیید گردید.^{۱۹} رنگدانه‌های سبز مس دار مثل سبز زنگار، مالاشیت، آناکامایت و لنگایت عمدتاً توسط روش FT-IR یا تأیید حضور استات، گربنات، کلرید و سولفات تشخیص داده شده.^{۲۰} نمونه سازی توسط ترکیب KBT به نمونه (۱۰۰:۱) انجام شد.^{۲۱} برמיד پتاسیم یا کلرید

۱۷. مالدانا پرکشلی، «کتف ردیابی زعفران در زنگارهای تخریب نشده مورد استفاده در نگاره‌های ایرانی» خوانامه، شماره ۰۱، پائیز ۱۳۷۷، ص ۷۵-۶۸.

18. Barkeshli, M.: *The presence of saffron in Persian miniature paintings and its use as an inhibitor for the destructive effect of verdigris*. In: Preprints of the 12th triennial Meeting of the ICOM Committee for Conservation. Lyon 1999: 489 - 494.

19. FitzHugh E.W., *Study of pigments on selected paintings from the Vever collection*. In: Lowry GD, Beach MC, eds. *An annotated and illustrated checklist of the Vever collection*. Washington DC: Smithsonian Institute: 1988: 425-432S.

20. Orna MV, Lang P, katon JE, Mathews TP, Nelson RS. "Application of infrared microspectroscopy to art historical questions about medieval manuscripts. In: *Archaeological Chemistry*, American chemical society: 1989: 262 - 287.

21. Brokman - Bokstijn M, Van Asperen De Boer J.R.J, Van Thul - Ehmrech E.H, Verdijn Groen C.M. *The scientific examination of the polychromed sculpture in the Herlin altarpiece*. In: *Studies in conservation* 15 (1970): 370 - 400.

$(cm)^{-1}$ ۱۶۳۵، ۱۵۳۰، ۱۴۲۰ مربوط به استات مس را نشان می‌دهد به طوری که با طیف نمونه شاهد مربوط به زعفران کاملاً مطابقت دارد.

بدین ترتیب با بررسی مقایسه‌ای بین طیف IR - FT مربوط به نمونه‌های ۱۸ و ۱۹، با طیف IR - FT نمونه شاهد زعفران و هم چنین طیف IR - FT مربوط به نمونه سبز زنگار خالص ۱۳، حضور زعفران در رنگ سبز زنگار نمونه‌های رنگهای ۱۸ و ۱۹ تشخیص داده شد.

طیف‌های IR - FT مربوط به این سه رنگدانه نواحی طیفی حدود $(cm)^{-1}$ ۱۶۳۵، ۱۵۳۰، ۱۴۲۰، مربوط به استات مس را نشان داده است، با این تفاوت که شدت پیک‌ها (ارتفاع پیک‌ها) در نمونه ۱۸ و ۱۹، خیلی کمتر از نمونه ۱۳ بود. همچنین نواحی طیف حدود $(cm)^{-1}$ ۳۴۳۹ مربوط به هیدروکسید (OH) است که می‌تواند حضور موضعی و هیدروکسید قلیایی را در روند تخریب زنگار در نمونه ۱۳ توجیه کند در صورتی که در نمونه ۱۸ و ۱۹ از شدت این طیف به طور قابل ملاحظه‌ای کاسته شده است. قابل ذکر است که طیف‌گیری در سه نمونه و مشاهده آن در شرایط کاملاً یکسان انجام پذیرفته است. طی بررسی رنگهای فوق و مطابقت آنها با طیف شاهد مربوط به زعفران، تأثیر این رنگ روی نمونه‌های سبز ۱۸ و ۱۹ مشخص شد.

نکته بسیار مهم و قابل توجهی که خاصیت یازدارندگی زعفران را تأیید می‌کند این نکته است که رنگ خالص زنگار مربوط به نمونه تذهیب ۱۳ متعلق به قرن ۱۷ که به طور خالص مورد استفاده قرار گرفته کاملاً تخریب شده و اما رنگ‌های سبز زنگار مربوط به مینیاتورهای ۱۸ و ۱۹ متعلق به قرن ۱۶ که با زعفران ترکیب شده است کاملاً سالم مانده‌اند.

هم چنین لازم به ذکر است با توجه به دیگر رنگهای نمونه ۱۸ و ۱۹، مثل سفید آب شیخ و سرنج (اکسید سرب) به نظر می‌رسد که مینیاتورها در معرض شدید آلودگی هوا و محیط اسیدی مثل SH_2 بوده‌اند و این در حالی است که در همین شرایط رنگ‌های سبز زنگار آمیخته با زعفران به هیچ وجه تغییر نکرده و در شرایط بسیار خوبی باقی مانده‌اند.

هم چنین همان طور که قبلاً ذکر شد، مینیاتورهای ۱۸ و ۱۹ متعلق به قرن شانزدهم است، در حالیکه تذهیب ۱۳ که در آن زنگار به طور خالص استفاده شده است به قرن هفدهم تعلق دارد. شکل ۳ و ۴ به ترتیب وضعیت تذهیب و مینیاتور را که زنگار در آنها به صورت خالص و ترکیب با زعفران استفاده شده است نشان می‌دهد.

طی بررسی‌های آزمایشگاهی نمونه‌های مورد آزمایش توانستیم حضور زعفران را در سبز زنگار در یک جعبه رنگ متعلق به دوره صفوی از مجموعه خصوصی ردیابی کنیم. این بررسی نشان داد که استفاده هنرمندان از زعفران در زنگار به منظور به دست آوردن سبز مغز پسته‌ای

سدیم به علت پیوند یونی بین اتم‌ها در منطقه IR طیفی ندارند و به عنوان ماده افزودنی در تهیه قرص نمونه استفاده شد. پرتو IR به نمونه‌های آماده شده تأیید و با اندازه‌گیری آرایش اتمی طیف خاصی را نشان داد که با مقایسه طیفهای IR نمونه‌های شاهد و طیف‌های مرجع شناسایی شده، رنگدانه‌های آنها با ترکیباتی چون آنیون‌ها و ملکول‌هایی با پیوند غیر یونی و مواد آلی یا آرایش اتمی دوگانه که در منطقه IR طیف دارند تشخیص داده شد.

روش اشعه ایکس فقط در مواردی که نمونه‌ها به تعداد زیاد و کافی برای نمونه سازی این روش موجود بود استفاده شد.^{۲۲} مجموعه رنگدانه‌های سبز موجود برای آزمایش جز یک مورد که متعلق به مجموعه رنگ متعلق به یکی از هنرمندان سنتی و از مجموعه خصوصی بود، بسیار اندک و برای استفاده از روش XRD میسر نبود.

جدول ۱ نتایج مربوط به شناسایی رنگدانه‌های مربوط به نمونه‌های متعلق به نمونه ایران باستان و مجموعه‌های شخصی را همراه با روش آنالیز مربوط به هر رنگدانه نشان می‌دهد.

بحث

از تعداد بیست نمونه رنگ سبز مورد آزمایش، تعداد نه عدد از آنها را سبزهای مس دار و بقیه را رنگ‌های سبز ترکیبی از زرد و آبی تشکیل می‌داد. سبز آهن دار (سبز سنگ) در هیچ یک از نمونه‌ها تشخیص داده نشد.

از ۹ عدد رنگهای سبز مس دار تعداد ۵ عدد از آنها مربوط به رنگ سبز زنگار می‌شدند. از این تعداد، سه رنگ از آنها با زعفران ترکیب و تعداد دو رنگ به صورت خالص تشخیص داده شد. بقیه رنگ‌های سبز مس دار مورد آزمایش، سولفات مس، کلرید مس و کربنات بازی مس تشخیص داده شدند.

شکل ۱، طیف مربوط به زنگار خالص مورد استفاده در تذهیب ایرانی (شماره ۱۳) را نشان می‌دهد. نواحی طیفی حدود ۱۶۰۰، ۱۵۰۰، ۱۴۰۰ که مربوط به استات مس است کاملاً مشخص است. آنالیزهای میکروشمیایی و میکروسکوپی حضور مس را در رنگدانه سبز شماره ۱۳ نیز تأیید کرده‌اند.

شکل ۲، طیف مربوط به سبز زنگار مورد استفاده در مینیاتور ایرانی متعلق به دوره صفوی است (شماره ۱۸). با بررسی دقیق طیف IR - FT مربوط به نواحی ۱۸، نواحی طیف

که در رساله‌های قدیمی به آن اشاره شده است، پشتوانه علمی دارد.

مرحله دوم: اثبات نظریه زعفران بعنوان بافر عامل بازدارنده تخریب سبز زنگار

روش کار:

به منظور مطالعه و بررسی زعفران به عنوان بافر آزمایشات زیر انجام گرفت، ۲۳، ۲۴ ابتدا مقداری زعفران خالص را تهیه و آماده آزمایش نموده سپس محلولهای زیر تهیه گردید. ۲۵

۱ - ۲۰ cc محلول زعفران (۰/۴ گرم زعفران در ۱۰۰ cc آب مقطر).

۲ - ۲۰ cc محلول زعفران (۱ گرم زعفران در ۱۰۰ cc آب مقطر).

۳ - ۲۰ cc محلول بافر استات سدیم - اسید استیک (۱۰ cc استات سدیم $\frac{1}{10}$ نرمال + ۱۰ cc اسید استیک $\frac{1}{10}$ نرمال).

۴ - ۲۰ cc محلول بافر کلرید آمونیوم - آمونیاک (۱۰ cc کلرید آمونیوم $\frac{1}{10}$ نرمال + ۱۰ cc آمونیاک $\frac{1}{10}$ نرمال).

۵ - ۲۰ cc آب مقطر.

برای تهیه محلول زعفران، زعفران خالص را در یک هاون چینی ساییده سپس آب مقطر به آن اضافه نمودیم. سپس روی اجاق مغناطیسی حرارت داده تا محلول یکنواخت قرمز نارنجی بدست آید. (تمامی زعفران در آب حل نشد و مقداری از الیاف زعفران ته نشین شد). سپس pH متر را به محلولهای استاندارد بافر کالیبره کردیم. pH آب و رفتار بافری زعفران در دو غلظت مختلف در محیط اسیدی و بازی با اضافه کردن اسید استیک و سود سوزآور در جدول ۲ و ۳ آمده است. همچنین pH بافر اسیدی استات سدیم - اسید استیک در محیط بازی و pH بافر قلیایی کلرید آمونیوم - آمونیاک در محیط اسیدی در همین جدول برای مقایسه با زعفران و آب نشان داده شده است.

بحث:

منحنی ۱، تغییرات pH محلولهای مختلف با غلظتهای متفاوت زعفران را در محیط اسیدی با اضافه کردن اسید استیک نشان داده است. منحنی نشان می‌دهد که تغییرات pH محلول زعفران در مقایسه بافر بازی آمونیوم کلرید آمونیوم بسیار کمتر است و رفتار بافری زعفران یا با رفتن غلظت قویتر می‌شود.

منحنی ۲، تغییرات pH محلولهای مختلف با غلظتهای متفاوت زعفران را در محیط بازی با اضافه کردن هیدروکسید سدیم نشان می‌دهد.

منحنی نشان می‌دهد که زعفران بافر قوی‌تری نسبت به استات سدیم - اسید استیک در کنترل تغییرات pH با اضافه کردن باز است. با مقایسه منحنی‌ها این طور به نظر می‌رسد که محلول زعفران، بافر قویتری نسبت به بافر قلیایی و اسیدی تحت عنوان آزمایش است و با بالا رفتن غلظت، اثر بافری زعفران نیز افزوده می‌شود. منحنی‌ها نشان می‌دهد که تغییرات pH محلول زعفران از (۵/۵ تا ۸/۵) در مقایسه با تغییرات pH بافر اسیدی (۵ تا ۱۱) و بافر قلیایی (۴/۸ تا ۹/۸) در شرایط مشابه بسیار جزئی است.

تحقیقات علمی و آزمایشگاهی که در خصوص زعفران انجام گرفت نشان داد که محلول زعفران که بر طبق توصیه‌های قدمای اهل هنر به رنگ زنگار در مینیاتورهای ایرانی اضافه شده است، به عنوان یک بافر عمل کرده در مرحله ابتدایی تخریب pH اسیدی رنگ سبز زنگار را محدود کرده و نهایتاً در روند نهایی تخریب از تشکیل موضعی هیدروکسید قلیایی جلوگیری می‌کند.

مرحله سوم: شناسایی عامل خصوصیت بافری تامپون در زعفران

روش کار:

در این مرحله خصوصیت شیمیایی زعفران بطور دقیق و کامل مورد بررسی قرار گرفت. سپس با مطالعه دقیقتر نتایج منحنی که در مرحله دوم به آن اشاره شد، عامل خصوصیت بافر در زعفران مورد شناسایی قرار گرفت.

بحث:

زعفران، *crocus sativus* گیاهی پایا از تیره زنبق (Iridaceae) می‌باشد. در گذشته زعفران بیشتر در شرق و در اروپا در مصارف پزشکی، رنگرزی پارچه و همچنین موارد مذهبی مورد

۲۳ ماندانا برگشلی، «زعفران عامل بازدارنده تخریب سبز زنگار در نگاره‌های ایرانی»، هفت‌ماه، شماره صفر، بهار ۱۳۷۷، ص ۱۲۷ - ۱۲۰.

24. Barkeshli, M. and Ataie, G.H: pH stability of saffron used in in verdigris as an inhibitor in Persian miniature paintings. In: *Restaurator*: Vol. 23, 2002, 154 - 164 .

25. Zach,c: *Valuation of saffron*. Mitt. Lebensm. Hyg. Bern 24:150 (1933): 403.

تا ۹/۲)، در شرایط یکسان بسیار جزئی است. مسلماً محلول زعفران ۰/۰۴ و ۱٪ در مقابل نوسانات شدید pH قدرت پایداری از خود نشان می‌دهد.

دلیل این می‌تواند دی-کربوکسیلیک (di-carboxylic) اشباع نشده و استرهای آن (کروسین، استرهای کاراتونید و کروسین) در زعفران باشد. اسید دی-کربوکسیلیک اشباع نشده دارای ۱۶ اتم کربن در زنجیر اصلی شان می‌باشد. تمامی اتم کربنها و اکسیژن کربونیل‌ها دارای Sp^2 -hybridization می‌باشند که دارای سیستم Conjugated و از انرژی رزنانس بسیار استوار برخوردارند. شکل انحنای تیتراسیون بافرهای قراردادی آمونیاک و استات بصورت سیگما است در حالیکه این پدیده در محلول عصاره زعفران بصورت خطی می‌باشد. این نوع رفتار به دلایل زیر است:

- زعفران محتوی کروسین (اسید دی کربوکسیلیک غیر اشباع متصل (Unsaturated conjugated dicarboxylic acid) می‌باشد.

Pka (negative logarithm of the equivalence constant) اسیدهای کربوکسیلیک بین ۲ و ۴/۸ است و این بستگی به شکل اسید و محیط اطراف آن دارد. با اضافه کردن باز به زعفران در نتیجه آن نمک کربوکسیلات بوجود می‌آید که در تیتراست نصف $[A] \text{ (i.e. anion of an acid)} = [HA] \text{ (i.e. acid)}$ یک بافر قوی از اسید دی کربوکسیلیک تولید می‌شود. آنیونهای کربوکسیلات متصل (conjugated carboxylate anions) بسیار استوارتر از ساختارهای غیر متصل (unconjugated) می‌باشند.

بجز اینها، ترکیبات فرار زعفران (سفرنال، ایزوفرون و انواع کینونها) باعث ایجاد یک طیف وسیعی از بافرهای مقاوم را تشکیل می‌دهد و این در حالیست که طیف بافرهای معمول مقاوم در محدوده $PKa \pm 1$ می‌باشد.

- زعفران از مواد و ترکیبات پیچیده‌ای با طیف وسیعی از PKa تشکیل شده است. تمامی اسیدهای دی کربوکسیلیک، دارای دو PKa و تمامی اسیدهای تری کربوکسیلیک دارای سه PKa می‌باشند. اسیدهای آمینه، که در زعفران موجود است دارای PKa های مختلف می‌باشند.

نتیجه‌گیری:

با تکیه بر تحقیقات عملی و آزمایشگاهی که درخصوص زعفران انجام گرفت نظریه نگارنده که در مقدمه مقاله به آن ارائه شد به اثبات رسید. نظریه‌ای که ما در اینجا ارائه و به اثبات رساندیم این است که محلول زعفران که بر طبق توصیه‌های قدمای اهل هنر به رنگ رنگار در

استفاده قرار می‌گرفته، حال آنکه امروزه بیشتر در رنگ و عطر مواد غذایی استفاده می‌شود. محققان گزارش داده‌اند که ترکیبات شیمیایی و اجزاء تشکیل دهنده زعفران شامل کربوهیدراتها، مواد معدنی، ویتامینها، چربیها، رنگدانه‌ها، پیکروکروسین و پروتئین می‌باشد.^{۲۶} کربوهیدراتها، قندهای احیاء کننده حدود ۲۰٪ وزن زعفران خشک را تشکیل می‌دهند.^{۲۷} ساستری (Sastry) و همکاران او بر روی دو نمونه خالص و مورد اطمینان از زعفران موجود در بازار آزمایشاتی را انجام داده‌اند و حضور ۲/۶ و ۴/۹٪ بنتوزان، ۳/۱۰٪ صمغ و دکسترین را در آنها گزارش نموده‌اند. آنها همچنین وجود گلوکز، فروکتوز، ژنتی بیوز و مقادیر جزئی گزیلوز و رامنوز را گزارش نموده‌اند. ویتامینهای موجود در زعفران شامل ریبوفلاوین و تیامین می‌باشد.^{۲۸}

تعداد زیادی از رنگدانه‌های کاروتنوئیدی اعم از محلول در آب و محلول در چربی تاکنون از زعفران ایزوله گردیده است.^{۲۹} رنگدانه‌های محلول در چربی شامل لیکوپن، آلفا کاروتن، بتا کاروتن و زاگزانتین و از میان گلیکوزیدهای کاروتنوئیدی محلول در آب، کروسین که مخلوطی از گلیکوزیدها است از اهمیت بیشتری برخوردار است. علاوه بر آن زعفران حاوی آگلیکون کروسین به صورت آزاد^{۳۰} و مقادیر کمی رنگدانه‌های انتوسیانین می‌باشد که کمتر از ۸٪ می‌باشد.^{۳۱}

با مقایسه بین دو جدول ۱ و ۲ می‌توان به این نتیجه رسید که نوسانات pH محلول زعفران که بین ۵/۵ تا ۸/۵ می‌باشد، نسبت به pH در حالت اسیدی (۵ تا ۱۱) و یا در حالت بازی (۴/۸

26. Sampathus, S24. Sampathus, S. R., S. Shivashankar & Y. S. Lewis: *Saffron (Crocus Sativus Linn.) Cultivation, processing, chemistry and standardization*. CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition. 20 (1985): 123 _ 157.

27. Sastry, L.V.L.M. Srinivasan & V. Subrahmayan: *Saffron (Crocus Sativus L.)*. *J. Sci. Ind. Res* 14 - A (1955): 178.

28. Bhatt, J. V., & R. Broker: *Riboflavine and thiamine contents of saffron*, *Crocus Sativus Linn. Nature* 172 (1953): 544.

29. Thorpe, J. F., & M.A. Whitelet: *Thorp's dictionary of applied chemistry*. 3: 4h edition. New York: Langmans, Green & Co 3+4 1946: 428.

30. Maroto. A. L., *Natural anthocyanin pigments*. *Rev. Real Acad. Sci. Exact Fis. Nat.* 44 (1950): 581.

31. Hordth, U.: *Saffron and its adulteration*. *An. Assoc. Quim. Argent.* 22,45 (1934): 1582.

مینیاتورهای ایرانی اضافه شده است در مرحله اول توسط دستگاه FT-IR و دیگر روشهای آزمایشگاهی ردیابی شده در مرحله دوم زعفران بعنوان یک بافر معرفتی بطوریکه در مرحله ابتدایی تخریب، pH اسیدی رنگ سبز زنگار را محدود کرده و نهایتاً در روند نهایی تخریب از تشکیل موضعی هیدروکسید قلیایی جلوگیری می‌کند. این نظریه می‌تواند دلیل محکمی باشد که در مینیاتورهای ایرانی که عمدتاً زنگار بطور خالص استفاده نشده و با زعفران آمیخته شده اثر تخریبی بسیار کمتری داشته و منجر به تخریب کامل رنگ و کاغذ نشده و بصورت یک بازدارنده تخریب عمل کرده است. در صورتیکه مینیاتورهای دیگر نقاط جهان بویژه هند و اروپا بدلیل اینکه زنگار بصورت خالص استفاده شده و زعفران به آن اضافه نشده منجر به تخریب کامل رنگ و کاغذ شده است، در مرحله آخر عامل خصوصیت رفتار بافری در ترکیبات شیمیایی زعفران شناسایی و مورد بررسی قرار گرفت.

در حال حاضر مسئله تخریب زنگار تقریباً در تمام نقاشی‌های میناتور و نسخ خطی جهان پدیده بسیار مهمی است و باعث افتخار است که ایرانیان تقریباً در ۵ قرن پیش راه حل بسیار عملی و علمی را برای پیشگیری از تخریب پیش پای هنرمندان گذاشته‌اند. قطعاً این نظریه فصل جدیدی را در مورد آسیب‌شناسی و نحوه مرمت زنگار مورد استفاده در میناتورها و نسخ خطی جهان باز خواهد کرد که امیدواریم مورد توجه پژوهشگران اعم از دانشمندان علوم تجربی و هنرمندان کشورمان قرار گیرد.

تشکر و قدردانی

در اینجا لازم می‌دانم از آقای دکتر ق. عطایی عضو محترم هیئت علمی دانشگاه پیراپزشکی دانشگاه شهید بهشتی و همکارانشان در بخش آزمایشگاه شیمی که در انجام آزمایشات مربوطه صادقانه و خالصانه با اینجانب همکاری داشتند قدردانی و تشکر نمایم.

همچنین از آقای دکتر وطندوست، رئیس محترم مرکز تحقیقات مرمت آثار فرهنگی (RCCCR) سازمان میراث فرهنگی، خانم روح‌فر مدیر بخش اسلامی موزه ایران باستان، خانم منیژه هادیان مسئول بخش FT-IR و خانم دورعلی مسئول بخش XR-D آزمایشگاه مرمت میراث فرهنگی بخاطر همکاریهای ایشان سپاسگزارم.

زیرنویس مربوط به جداول، منحنی‌ها و عکسها

جدول ۱: نتایج مربوط به شناسایی رنگدانه‌های مربوط به نمونه‌های متعلق به موزه ایران

باستان و مجموعه‌های شخصی.

شکل ۱ - طیف مربوط به زنگار خالص مورد استفاده در تذهیب ایرانی. (شماره ۱۳)

شکل ۲ - طیف مربوط به سبز زنگار مورد استفاده در میناتور ایرانی متعلق به دوره صفوی

که با زعفران آمیخته بوده است. (شماره ۱۸)

شکل ۳ (الف) - تذهیب (قرن هفدهم)، سبز زنگار به صورت خالص استفاده شده است

(شماره ۱۳)

شکل ۴ - میناتور (قرن شانزدهم)، زنگار آمیخته با زعفران استفاده شده است. (شماره ۱۸)

شکل ۵ - جعبه رنگ (قرن شانزدهم)، سبز مغزیسته‌ای ترکیب سبز زنگار و زعفران می‌باشد.

(شماره ۲۱)

جدول ۲ - تغییرات pH آب، زعفران و بافر سدیم اسنات اسید استیک در محیط بازی.

جدول ۳ - تغییرات pH آب، زعفران و بافر قلیایی کلرید آمونیوم - آمونیاک در محیط

اسیدی.

منحنی ۱ - تغییرات pH محلولهای مختلف با اضافه کردن اسید استیک $\frac{1}{100}$ N. (محیط

اسیدی).

منحنی ۲ - تغییرات pH محلولهای مختلف با اضافه کردن هیدروکسید سدیم $\frac{1}{100}$ N.

(محیط بازی).

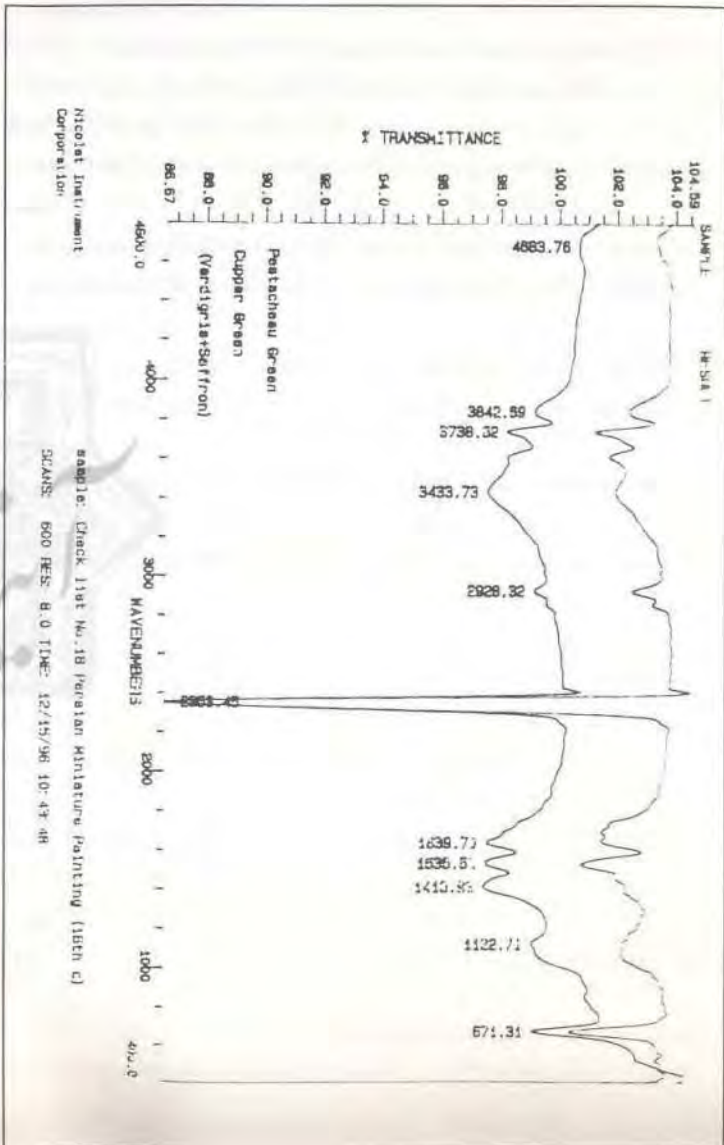
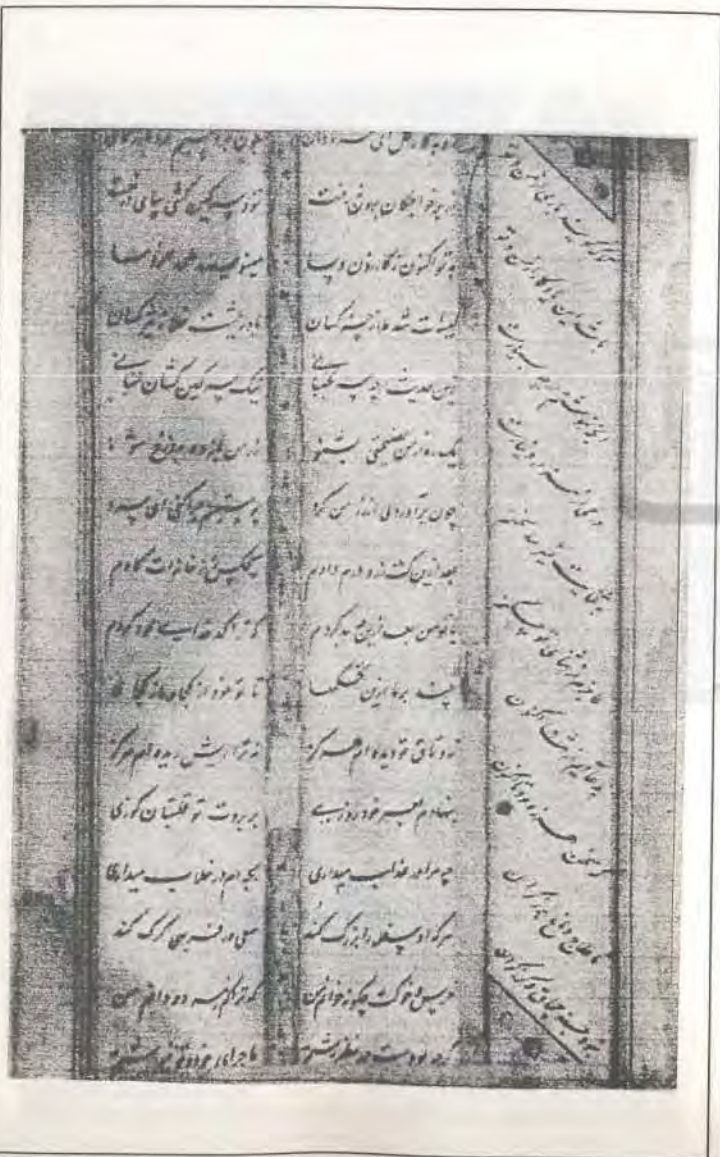




Table 1
Identification of the Green Pigments Collected from Private Collections and Iran Bastan Museum

Origin	Owner	Object	Date	Check List No.	Pigments								
					yellow + blue	tere-verte	verdigris	verdigris + saffron	malachite	atachamite	langite	unidentified copper green	
Iran	Iran Bastan Museum Atiqi	Miniature	16 th C	4555	f	--	--	--	--	--	--	--	--
	Atiqi	Illuminated Manuscript	16 th C	110	f	--	--	--	--	--	--	--	--
	Atiqi	Illuminated Manuscript	17 th C	13	--	--	fc	--	--	--	--	--	--
	Atiqi	Miniature	16 th C	18	--	--	--	fc	--	--	--	--	--
	Atiqi	Miniature	16 th C	19	--	--	--	fc	--	--	--	--	--
	Atiqi	Miniature	17 th C	16	--	--	--	fc	--	--	--	--	c
	Tavoosi	Paint box	16 th C	21	--	--	--	fc	--	--	--	--	--
	Behrardi	Paint box	19 th C	31	f	--	fc	--	--	--	--	--	--
	Takestani	Paint palette	20 th C	51	--	--	--	fc	--	--	--	--	--
	Saniee	Paint palette	20 th C	41	f	--	--	--	--	--	--	--	--
India	Iran Bastan Museum Atiqi	Miniature	17 th C	4353	--	--	--	--	--	--	fc	--	--
	Atiqi	Miniature	18 th C	17	f	--	--	--	--	--	fc	--	--

Key to Identification Methods:

m = appearance by transmitted light on a microscopic slide observed by polarized light microscopy

c = elements identified and solubility determined by chemical microscopy

x = crystalline structure determined by x - ray powder diffraction

f = identification of the materials in the sample is obtained by comparing the infra red spectrum with reference or by recognizing specific hands.

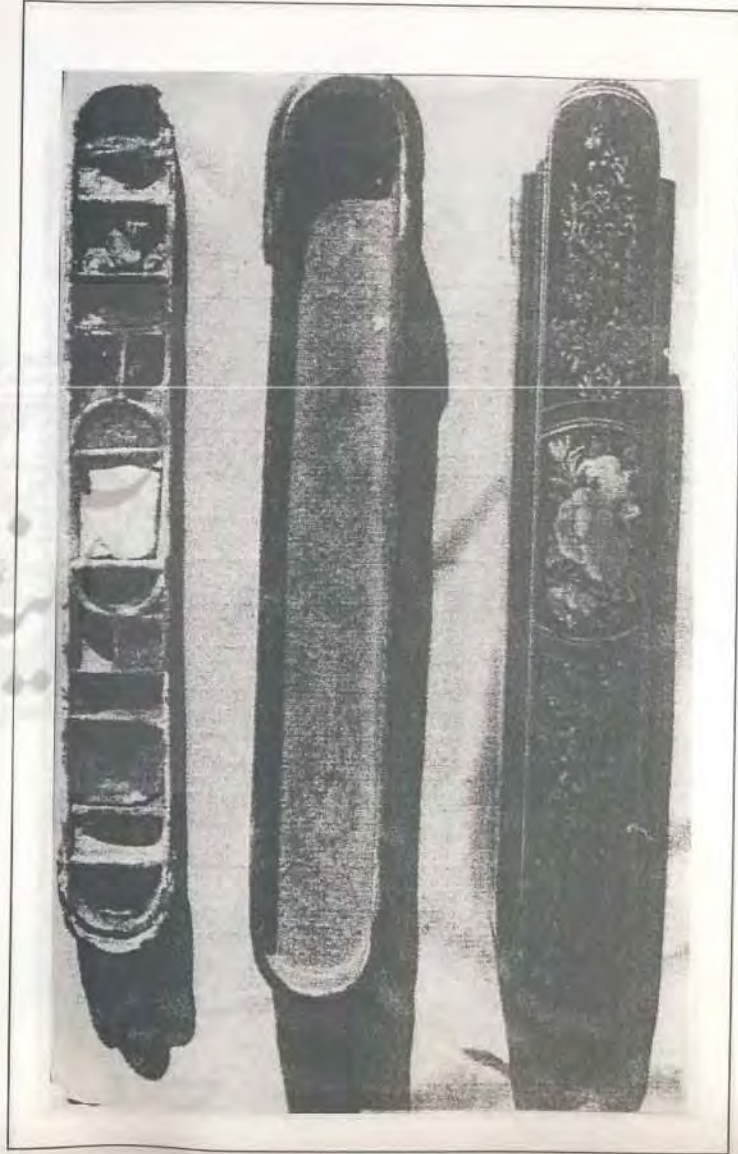


Table 3

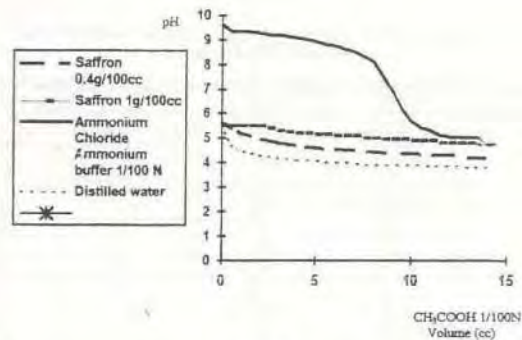
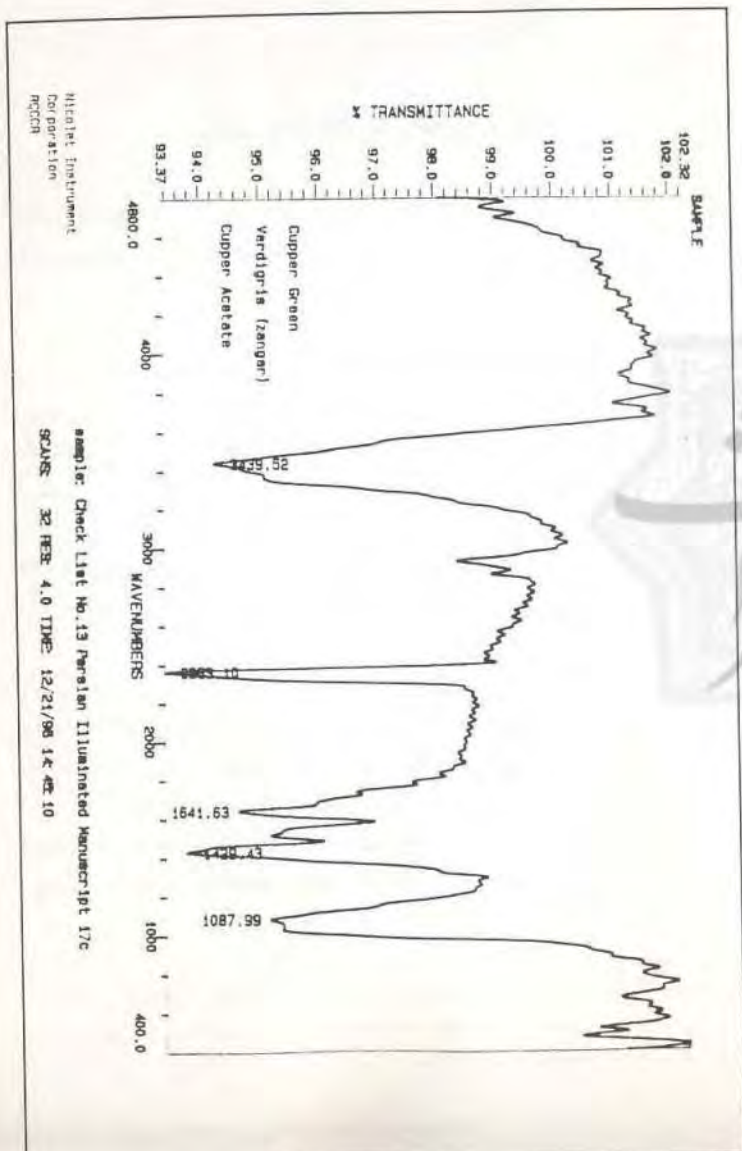
PH Variation of Different Solutions Due to Incremental Addition of Sodium Hydroxide

V (cc) NaOH 1/100	pH			
	Saffron 0.4 g/100 cc	Saffron 1 g/100 cc	Sodium Acetate- Acetic Acide Buffer 1/100N	Distilled water
0	5.75	5.8	4.7	6
0.1	5.75	5.85	4.7	6.5
0.2	5.75	5.9	4.7	6.8
0.3	5.9	5.9	4.7	7.8
0.4	5.95	5.9	4.7	8.6
0.5	6	5.95	4.7	9.15
0.6	6.05	5.95	4.7	9.4
0.7	6.1	6	4.7	9.6
0.8	6.15	6	4.7	9.75
0.9	6.20	6.05	4.7	9.9
1.00	6.25	6.1	4.7	9.95
1.5	6.5	6.2	4.75	10.25
2	6.8	6.3	4.8	10.4
2.5	7	6.45	4.8	10.55
3	7.2	6.55	4.85	10.65
3.5	7.4	6.7	4.9	10.75
4	7.6	6.75	4.95	10.8
4.5	7.9	6.8	5	10.85
5	8.1	6.9	5.1	10.9
5.5	8.3	7	5.2	10.95
6	8.5	7.05	5.25	11
6.5	8.8	7.1	5.3	11.05
7	9	7.2	5.4	11.1
7.5	9.2	7.25	5.5	11.1
8	9.3	7.4	5.6	11.1
8.5	9.5	7.5	5.7	11.1
9	9.6	7.55	5.85	11.15
9.5	9.8	7.65	6	11.15
10	9.9	7.8	6.3	11.2
10.5	10.2	7.9	7	11.3
11	10.4	8	8.5	11.3
11.5	10.5	8.1	10.35	11.4
12	10.7	8.25	10.7	11.4
12.5	10.9	8.35	10.85	11.45
13	11	8.5	11	11.5
13.5	11.25	8.6	11.1	11.55
14	11.4	8.75	11.2	11.6

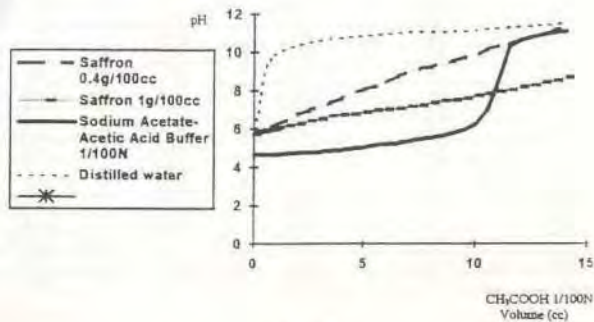
Table 1

pH Variation of Different Solutions Due to Incremental Addition of Acetic Acid 1/100 N

V (cc) CH3COOH 1/100	pH			
	Saffron 0.4 g/100 cc	Saffron 1 g/100 cc	Ammonium Chloride Ammonium Buffer 1/100 N	Distilled water
0	5.6	5.5	9.6	6
0.1	5.6	5.5	9.55	5.4
0.2	5.55	5.5	9.50	5.15
0.3	5.5	5.5	9.45	4.95
0.4	5.45	5.5	9.4	4.8
0.5	5.4	5.5	9.3	4.7
0.6	5.4	5.5	9.3	4.65
0.7	5.35	5.5	9.3	4.6
0.8	5.3	5.5	9.3	4.55
0.9	5.25	5.5	9.3	4.55
1.00	5.2	5.5	9.3	4.5
1.5	5.1	5.5	9.3	4.4
2	5	5.5	9.25	4.3
2.5	4.9	5.4	9.2	4.25
3	4.8	5.3	9.15	4.2
3.5	4.75	5.25	9.1	4.15
4	4.7	5.2	9.05	4.1
4.5	4.65	5.2	9.00	4.1
5	4.6	5.15	8.9	4.1
5.5	4.55	5.15	8.8	4
6	4.55	5.1	8.75	4
6.5	4.5	5.1	8.6	4
7	4.5	5.1	8.5	4
7.5	4.45	5	8.3	3.9
8	4.45	5	8.1	3.9
8.5	4.4	4.95	7.5	3.9
9	4.4	4.95	6.9	3.9
9.5	4.35	4.95	6.15	3.9
10	4.35	4.9	5.65	3.9
10.5	4.35	4.9	5.4	3.9
11	4.3	4.9	5.3	3.85
11.5	4.3	4.8	5.1	3.85
12	4.3	4.8	5.05	3.85
12.5	4.3	4.8	5	3.85
13	4.2	4.8	5	3.8
13.5	4.2	4.75	5	3.8
14	4.2	4.75	4.6	3.8



Graph 1
pH variation of different solutions due to incremental addition of acetic acid 1/100 N



Graph 2
pH variation of different solutions due to incremental addition of sodium hydroxide 1/100 N