وزارت علوم، تحقیقات و فناوری
پژوهشگاه رنگ

available online @ www.jcst.icrc.ac.ir
نشریه علمی علوم و فناوری رنگ/ ۱۳ (۱۳۹۸)، ۱۹۰ـ۱۶۹
نوع مقاله: پژوهشی

نشریه علمی علوم و فناوری رنگ
Journal of Color Science and Technology
www.jcst.icrc.ac.ir

بررسی خواص زعفران در رنگرزی کاغذ بر اساس دستورالعمل‌های متون تاریخی (مطالعه ثبات رنگی در برابر نور)

صدیقه روحی‌دهبنه[۱]، کورس سامانیان[۲*]، مریم افشارپور[۳]

۱ـ کارشناس ارشد، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر تهران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۵-۱۱۱۵۵

۲ـ دانشیار، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر تهران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۵-۱۱۱۵۵

۳ـ دانشیار، پژوهشکده توسعه فرایندهای شیمیایی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران، صندوق پستی:۱۸۶-۱۴۳۳۵

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۴/۲۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۱/۳۰ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۸/۹/۱۶

چکیده

هدف این پژوهش، بررسی ثبات رنگی زعفران با توجه به دستورالعمل‌های ساخت رنگ در متون تاریخی ایرانی در برابر نور و شناسایی، معایب و مزایای آن برای استفاده در مرمت نسخ خطی است. سه نمونه کاغذ منتخب (I، II و III) با دستورالعمل‌های مختلف زعفران رنگ شد و بر اساس استاندارد ISIRI ۲۰۲۸۳، در محفظه زنون پیرسازی گردید. سپس میزان تغییرات رنگ، ریخت‌شناسی الیاف، تخریب سلولز قبل و بعد از پیرسازی مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج آزمایش‌ها نشان داد کاغذ III رنگرزی نشده به دلیل نداشتن افزودنی، پس از پیرسازی پایداری بیشتری نسبت به دو نوع کاغذ دیگر دارد. در مقایسه سه روش رنگرزی قبل و بعد از پیرسازی، زعفران سبب اکسایش کاغذ نشده و روش مستقیم برای رنگرزی سه نوع کاغذ، روش مناسب‌تری است. مقدار ثبات رنگی در نمونه‌های رنگرزی شده با روش دندانه زدن هم‌زمان پایداری بیشتری نسبت به روش پیش دندانه دارد، هر چند در روش پیش دندانه و مقایسه اختلاف کل رنگ، کاغذ II پایداری بیشتری نسبت به کاغذ I داشته که این موضوع نشانگر تأثیر نوع کاغذ بر ثبات رنگی ماده رنگزای مورد استفاده در رنگرزی است.

واژه‌های کلیدی: زعفران، ماده رنگزای گیاهی، ثبات نوری، نسخ خطی، مرمت، متون تاریخی.

Study of Light fastness Properties of Saffron Used in Paper Dyeing according to Historical Treatises

S. Roohi Dehboneh[1], K. Samanian*[1], M. Afsharpour

1- Faculty of Conservation, University of Art, P. O. Box: 11155-655, Tehran, Iran

2- Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran, P. O. Box: 14335-186, Tehran, Iran

Received: 17-07-2018 Accepted: 19-02-2019 Available online:07-12-2019

Abstract

The purpose of this study is investigation of the colourfastness of saffron according to the instructions of dyeing in Persian historical treatises, and identifying the advantages and disadvantages of applying it in the restoration of manuscripts. Three types of selected papers (I, II and III) were dyed with saffron via different instructions. Ageing was done based on the ISIRI 20283 in Xenon container. Then, the color changes, fiber morphology and degree of cellulose degradation were compared before and after ageing. The experiments had shown that paper III, which was not dyed, had more stability than the other two types of paper after ageing. Comparing three types of dyeing methods, saffron had not been caused the oxidation of papers and the direct dyeing method was more appropriate for dyeing among three types of papers. Colourfastness in meta-mordanting method was more stable than pre-mordanting method. However, in the pre-mordanting method, comparing the total color difference (ΔE) show that paper II was more stable than paper I. So, the type of paper can affect on the colourfastness of dye and this should be considered as an important issue in dyeing. J. Color Sci. Tech. 13(2019), 169-190©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Saffron, Plant colorant, Light fastness, Manuscript, Restoration, Historical treatises.

***Corresponding author: k.samanian @art.ac.ir**

۱ــ مقدمه

ایرانیان، رومیان و یونانیان باستان از زعفران برای رنگرزی استفاده می‌کردند به طوری که این ماده در قرون وسطی به عنوان یک کالای مهم بازرگانی به‌شمار می‌رفت [۱]. در مصر باستان، زعفران برای رنگ‌آمیزی ابریشم [۲] و در چین، برای رنگ کردن لباس امپراطور و کاغذهای درباری استفاده می‌شده است [۳]. زعفران به عنوان داروی گیاهی، ادویه، رنگ غذا و ماده طعم‌دهنده از دوران باستان شناخته شده و سابقه آن ۲۳۰۰ سال قبل از میلاد می‌باشد. در نوشته‌های آشوری مربوط به قرن ۷ قبل از میلاد نیز به استفاده از زعفران اشاره شده است [۴]. همچنین دیوس کوریدس[1] به معرفی رنگ‌های گیاهی دوران باستان و برای تهیه فام زرد و استفاده از گل‌های زعفران برای رنگ‌های زرد و نارنجی پرداخته است [۵، ۱]. زعفران به عنوان رنگینه زرد در مینیاتورهای ایرانی قرن ۱۶ و جعبه نقاشی و پالت‌های رنگ قرن ۱۹ شناسایی شده است [۶]. زعفران علاوه بر استفاده در رنگ‌آمیزی کاغذ، به واسطه خواص بافری و به منظور جلوگیری از خوردگی کاغذ، به عنوان یک ماده افزودنی به مرکب‌ها [۷] و برای تولید رنگ سبز به زنگار نیز اضافه می‌شده [۸، ۶]، همچنین در گستره زمانی وسیعی (سده سوم تا دوازدهم) در تزیین قرآن‌ها به‌کار رفته و عمده استفاده آن در تعیین فواصل آیات، کتابت سر سوره‌ها و نیز ترسیم جدول‌ها بوده است [۱۰، ۹].

زعفران از گل‌های گیاه کروکوس ساتوس[2] به‌دست می‌آید [۱۱] و جزء دسته مواد رنگزای کارتونوئیدی می‌باشد [۱۲]. گیاهی کوچک و چندساله به ارتفاع ۱۰ تا ۳۰ سانتی‌متر است. گل‌ها دارای سه پرچم و یک مادگی منتهی به کلالهٔ سه شاخه به رنگ قرمز متمایل به نارنجی است. قسمت مورد استفاده این گیاه انتهای خامه و کلاله سه شاخه می‌باشد که به زعفران مشهور است [۱۳]. بالا بودن قیمت زعفران سبب شده تا برای رنگرزی الیاف کمتر مورد استفاده قرار گیرد. در صورتی که در گذشته کشت آن در مناطقی که کارگاه‌های نساجی فراوان بود، رواج داشت [۱۴، ۳]. اطلاعات درباره پیشینه‌کاغذسازی ایرانیان و طریقه ساخت آن بسیار اندک است و در متون کهن اشاراتی اجمالی و گذرا به آن شده است. ایرانیان در پیشرفت این صنعت نقش زیادی ایفا کرده‌اند و مواردی از قبیل آهارزدن به کاغذ، استفاده از قالب خیزران و کاغذ رنگی از نوآوری‌های آن‌ها بوده است [۱۵].

رساله‌های تاریخی متعددی در باب دستورالعمل و روش‌های رنگرزی کاغذ به جا مانده است. طبق اسناد تاریخی دوره تیموریان و صفویان تا دوره قاجار، کاغذهای مورد استفاده در مکتوبات اغلب رنگرزی شده‌اند [۱۶]. همچنین در اخراجات میرزا محمد علی صحاف (وزیر خانلر میرزا احتشام‌الدوله) به این صورت بیان شده است که: «رنگ کاغذها بنا به اولویت و اهمیت نوع مطالب و مخاطب آن مشخص و بر همین اساس مطالب از یکدیگر مجزا می‌گردیدند». این مسئله، خود معیاری برای انتخاب پوشش‌های محافظ پارچه‌ای این اسناد در زمان قاجار بوده است، یعنی انطباق رنگ کاغذ با رنگ کیسه‌های پارچه‌ای و همچنین کیفیت آنها [۱۷] که نشانگر اهمیت موضوع رنگ‌کردن کاغذ می‌باشد.

۱- Dioscorids پزشک، گیاه‌شناس و فیزیکدان یونانی که ترجمه آثارش به نام De material medica معروف است [۵].

2- Crocus sativus

شکل ۱: بکارگیری زعفران در رنگ سبز زنگار نقاشی مینیاتور ایرانی متعلق به قرن ۱۶ م.، مجموعه عتیقی، تهران، ایران [۸].

شکل ۲: استفاده زعفران در تزئین سر سوره قطعه‌ای از قرآن سده سوم، مجموعه موزه ملی ایران شماره دستیابی ۳۴۵۴ [۱۰].

متون تاریخی نظیر «رساله در بیان طریقه ساختن مرکب و کاغذهای الوان» قرن ۱۰ ه.ق. [۱۹، ۱۸]، «جوهریه» مربوط به قرن۱۳یا ۱۴ ه.ق [۲۲-۱۹]، «بیاض خوشبویی» [۲۳، ۱۶]، «گلزار صفا» [۲۵، ۲۴، ۱۹] و نسخه خطی «جواهرالصنایع» به شماره ۲۸۴۹ کتابخانه مجلس شورای اسلامی [۲۶] در مورد تهیه رنگ از گیاهان مختلف از جمله زعفران مطالبی را ارائه کرده است. همچنین نسخه‌شناسانی نظیر دانش‌پژوه، افشار، گلچین معانی و غیره، ضمن شناسایی نسخه‌های خطی و معرفی مشخصات نسخه‌شناسی به صورت مقاله، به شناساندن نسخه‌ها از طریق استنساخ[۱] یا چاپ نسخ خطی اهتمام داشته‌اند. این موضوع در کتاب مرجع مایل هروی [۱۹] یا قلیچ‌خانی [۲۷] که نسخ خطی متعددی را معرفی و استنساخ نموده‌اند، کاملاً دیده می‌شود.

با بررسی مطالعات انجام شده محققان، مشاهده می‌شود که محور بیشتر پژوهش‌ها، کاربرد مواد رنگزای طبیعی (گیاهی و معدنی) و شیمیایی در رنگرزی الیاف پارچه و فرش یا تجزیه و تحلیل مواد رنگزای بکار رفته در آثار نظیر نقاشی‌ها، تذهیب‌ها و غیره بوده و این مسئله از زوایای مختلف مورد مطالعه، ارزیابی و مقالات و پایان‌نامه‌های متعددی ارائه شده است، در این بین تعداد پژوهشگران اندکی نسبت به تحلیل تاریخی و علمی مواد رنگزای طبیعی مورد استفاده در کاغذ توجه نشان داده‌اند. به عنوان مثال برکشلی در پژوهش خود مشاهده کرد که بکارگیری رنگ سبز زنگار به تنهایی، سبب خوردگی کاغذ خواهد شد [۲۱]، اما افزودن کمی زعفران به آن در هنگام ساخت (مطابق دستورالعمل‌های سنتی)، سبب پایداری رنگ و توقف روند تخریب در زنگار می‌شود [۲۹]. این محقق در پژوهش‌های اخیر خود (از سال ۲۰۰۱ تا ۲۰۱۶ م.) اقدام به معرفی متون تاریخی و طبقه‌بندی مواد و مصالح مورد استفاده در کتاب‌آرایی نظیر آهارها و مواد رنگزای گیاهی بومی ایران بر اساس فام رنگ نموده است [۳۳-۳۰]؛ همچنین ایبید[۲] استفاده از رنگ‌های طبیعی زرد رنگ در آستر بدرقهٔ نسخه‌های خطی مصری و دستورالعمل‌های موجود در متون تاریخی[۳] را بررسی کرده است. او دریافت که بیشترین منابع رنگ زرد استفاده شده در طول قرون میانه اسلامی، اسپرک، زردچوبه، گلرنگ و زعفران بوده است [۳۴]. بلانس برای تعیین ساختار رنگ‌های گیاهی از روش HPLC-DAD استفاده کرده است و نمونه‌هایی از عصاره‌های رنگ‌های طبیعی از نقشه‌های تاریخی متعلق به آرشیو Royal Chancellery در گرانادا تهیه و به شناسایی آنها پرداخته است [۳۵].

وجود نسخ خطی آسیب‌دیده فراوان و نیازمند مرمت در کشور از یک سو و از سوی دیگر تنوع رنگ در کاغذ این نسخه‌ها، مرمت‌گران را دچار مشکلاتی برای هم‌رنگ‌سازی کاغذهای مرمتی نموده است. از آنجایی‌که رنگ‌های گیاهی بر خلاف رنگ‌های شیمیایی به دلیل ترکیبات مختلف موجود در آن، با گذشت زمان و در اثر تأثیر مواد شیمیایی، به تدریج کم‌رنگ و در هم آمیخته و موزون می‌شوند [۳۶] و از سوی دیگر با محیط زیست سازگار، تجدیدپذیر و برای سلامتی انسان کم خطر است [۳۷]، بنابراین مرمت‌گران به استفاده از رنگ‌های گیاهی برای هم‌رنگ‌سازی کاغذها تمایل بیشتری دارند. با توجه به بررسی عملکرد مراکز مرمت در ایران مشاهده می‌شود که در اکثر آنها، برای استفاده از رنگ‌های گیاهی در رنگ‌آمیزی کاغذهای مرمت، بیشتر به مسئله تشابه رنگی به صورت چشمی تأکید شده و در بعضی از مراکز، علاوه بر موضوع فوق، به میزان اسیدی بودن نیز توجه می‌گردد. اما با بررسی دستورالعمل‌های ساخت رنگ‌های سنتی موجود در رساله‌های تاریخی، دیده می‌شود برای به دست آوردن رنگی با ثبات و کیفیت مناسب، رعایت شرایط خاص ضروری است، در غیر این صورت رنگ، کیفیت، فام مناسب و ثبات لازم در برابر نور، مواد شیمیایی را به دست نمی‌آورد؛ به همین دلیل عدم دقت در استفاده از مواد مناسب در مرمت می‌تواند زوال زود هنگام آثار تاریخی را دربرداشته باشد.

نور یکی از عوامل بسیار مهم در تخریب ساختارموادِ اشیای موزه‌ای، کتابخانه‌ای و آرشیوی و تغییر رنگ آنها است که در این پژوهش به آن توجه شده است. نور منتشر شده از منابع نوری طبیعی یا مصنوعی موجود در فضاهای نگهداری آثار (مخازن یا ویترین‌های نمایش موزه‌ها)، می‌تواند آسیب‌های مختلفی را به آثار مکتوب از جمله بی‌رنگ شدن مواد رنگزا، رنگدانه‌ها و جوهرها را به دنبال داشته باشد. بر طبق نظر کربی [۳۸] و کروهن [۳۹] عوامل متعددی بر کیفیت رنگ در هنگام ساخت مؤثر می‌باشد و از سوی دیگر کیفیت، ثبات رنگی و درخشش رنگ‌ها در اکثر آثار تاریخی، نشان‌دهنده بکارگیری روش‌های خاص در تهیه رنگ آنها است. به همین جهت هدف از این تحقیق، بررسی تأثیر مواد رنگزای زعفران با توجه به دستورالعمل‌های ساخت رنگ، در متون تاریخی ایرانی بر میزان مقاومت و ثبات رنگی کاغذهای رنگ[۴] شده با زعفران در برابر نور، شناسایی معایب و مزایای احتمالی استفاده از این رنگینه در رنگرزی کاغذهای مورداستفاده در مرمت نسخ خطی و احیاء روش‌های سنتی رنگ‌آمیزی کاغذ که یکی از فنون اصلی درکتاب‌آرایی و نسخه‌شناسی به شمار می‌آید؛ می‌باشد.

روش پژوهش حاضر کمی و تلفیقی از روش میدانی و تحلیلی و از نظر هدف پژوهشی کاربردی بوده که در جمع‌آوری اطلاعات از منابع کتابخانه‌ای و میدانی بهره‌گیری شده است. تجزیه و تحلیل اطلاعات بر اساس جدول‌ها و نمودارهای تهیه شده منتج از نتایج

۱- رونوشت برداشتن از نوشته یا کتابی، نسخه برداری [۲۸].

۲- Ebeid

۳- نسخه خطی موجود در کتابخانه و آرشیو ملی مصر با عنوان « Rsalh Fa Sna’at al-Hbar Wghyrha’» مربوط به مصطفی الصفتی (1851 AD)، با پانزده دستورالعمل تاریخی، مورد بررسی قرار گرفته است [۳۴] .

۴- در ادوار قدیم به رنگ کردن کاغذ ، گونه کردن گفته می‌شد [۴۱].

تجربی در نرم‌افزار SPSS و EXCEL می‌باشد. تلاش خواهد شد با بررسی تحلیلی متون تاریخی، انجام آزمایشات شبیه‌سازی و آنالیزهای تفسیری به سوالات پژوهش پاسخ داده شود.

۱ـ۱ـ بررسی متون تاریخی در خصوص تهیه فام زرد از زعفران

در این تحقیق به منظور دستیابی به فام زرد جهت رنگرزی کاغذهای مرمتی مورد استفاده در مرمت اسناد و نسخ خطی آسیب‌دیده، دستورالعمل‌های ارائه شده در ۳۲ رساله فن کتاب‌آرایی مورد بررسی قرار گرفت. ۲۳ رساله از رساله‌های بالا به رنگ‌آمیزی کاغذ و معرفی گیاهان برای به دست آوردن انواع رنگ‌های روحی[۱] (رنگینه گیاهی) پرداخته، که از این تعداد، فقط در ۱۱ رساله دستورالعمل‌های رنگ زرد با استفاده از زعفران موجود می‌باشد. در این رساله‌ها علاوه بر دستورالعمل‌های رنگِ «زرد»، دستورالعمل‌های ساخت رنگ‌هایی نظیر «زرد زرین»، «زرد لیموئی»، «زعفرانی»، «لیموئی» در نظر گرفته شده است. سرخ، باریک، بلند و جدا بودن ریشه‌ها، تلخ بودن و عاری از خاک و آلودگی زعفران، مشخصاتی است که در رساله‌های مورد بررسی به آن تأکید شده است.

براساس گزارش‌های پیشین، زعفران رنگی محلول در آب بوده و بدون هیچ آماده‌سازی اولیه، در آب خیسانده شده و مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳۳]. با مطالعه متون تاریخی، سه دسته دستورالعمل رنگرزی برای تهیه رنگ زرد از زعفران یافت شد که عبارتند از رنگرزی مستقیم (دستورالعمل ۱)، رنگرزی پیش‌دندانه (دستورالعمل ۲) و رنگرزی دندانه زدن هم‌زمان (دستورالعمل ۳). در نسخه‌های خطی مختلف برای رنگرزی از نوع مستقیم، ۱۰ دستورالعمل ارائه شده است. به طور مثال در نسخه خطی «گلزار صفا»[۲] [۲۷، ۲۴] و «ریاض‌الابرار»[۳] [۴۰، ۱۹]، ۱ مثقال[۴] زعفران به ۱ سیر[۵] آب اضافه و به مدت ۳ روز در آفتاب نگهداری می‌شود. سپس کاغذ پس از رنگرزی در سایه خشک می‌گردد. اما این مقادیر در نسخه‌های خطی «رساله در بیان کاغذ و رنگ‌های الوان»[۶] [۲۷، ۲۰]، «رساله در بیان کاغذ و مرکب و حل الوان» [۱۹]، «رساله در بیان طریقه ساختن مرکب و کاغذهای الوان»[۷] [۱۹] و «جوهریه»[۸] [۲۷]، ۱ مثقال زعفران به ۵ سیر آب و قرارگیری در آفتاب به مدت ۳ روز و در «رساله در معرفت کاغذ الوان» [۴۴، ۱۹]، این نسبت به ۱ مثقال زعفران و ۵۰ مثقال آب تغییر کرده است. در برخی از رساله‌ها نظیر «رساله در بیان رنگ کردن کاغذ»[۹] [۴۴]، «مجموعه‌الصنایع»[۱۰] [۴۵] و «بیاض خوشبویی»[۱۱] [۴۶] برای تهیه رنگ زعفرانی و زرد زرین مقادیر زعفران و آب نامشخص بوده، اما زمان قرارگیری در آفتاب در «مجموعه‌الصنایع» نیم روز و در «بیاض خوشبویی» یک روز می‌باشد. از آنجایی که موضوع تفاوت در مقادیر ارائه شده برای زعفران و آب، در تنالیته رنگ زرد حاصله تأثیر خواهد داشت، به همین علت این دستورالعمل‌ها در یک دسته طبقه‌بندی شدند، از سوی دیگر در اکثر رساله‌های مورد بررسی برای تهیه رنگ زرد از زعفران، به دستورالعمل ۱ مثقال زعفران و ۵ سیر آب و قرار دادن آن به مدت ۳روز در آفتاب اشاره شده است، بنابراین دستورالعمل فوق، مبنای تهیه رنگ زرد در این پژوهش قرار گرفته است[۱۲] [۴۷].

۱- رنگ‌های شفاف و خالص که جرم و وزن خاصی به کار، نمی‌دهند. در نسخ خطی رنگ‌ها به « جسمی» (نور از آنها عبور نمی‌کند)، «روحی» (نور از آنها عبور می‌کند) و «سریشمی» (رنگ‌های طبیعی مخلوط با بست‌هایی نظیر شیره انگور، عسل و صمغ عربی)؛ تقسیم‌بندی می‌شوند [۴۲].

۲- نسخه‌ای از آن در پاریس به شماره p.1656 است که فیلم آن به شماره ۳۶۳۷/۳ در کتابخانه مرکزی دانشگاه تهران قابل دسترس است [۲۷، ۱۹].

۳- از این نسخه به شماره ۲۰۳۳ در کتابخانه آستان قدس رضوی و نسخه دیگری از آن درکتابخانه موزه بریتانیا or3648 (فیلم آن به شماره ۴۰۲۱ در کتابخانه مرکزی دانشگاه تهران) موجود است. نسخه آستان قدس معتبرتر و نزدیک به روزگار تألیف می‌باشد [۱۹].

۴- هر مثقال برابر ۴/۶۴ گرم می‌باشد [۴۳، ۳۳].

۵- واحد وزن ایرانی سنتی است و برابر است با ۷۵ گرم [۳۳].

۶- نسخه خطی به شماره‌های ۶۱۵۰ [۲۰]، ۲۴۵۹[۵۰، ۴۱]، ۳۱۲۱/۵ (۹۰۸ ق.)، ۳۱۲۱/۴ ، ۴۷۶۷ (۱۱۰۰ ق.) و ۴۲۶۷/۱۱ (۱۲۶۷ق.) در مرکز اسناد و کتابخانه مجلس شورای اسلامی موجود است[۴۴، ۲۷، ۱۹] در ضمن مایل هروی این نسخه را با عنوان رساله‌ای در بیان کاغذ، مرکب الوان و خط اوهل معرفی کرده‌اند [۱۹].

۷- این نسخه به شماره ۲۸۷۰ در مرکز اسناد،کتابخانه و موزه ملی ملک موجود است [۱۹].

۸- از این نسخه خطی به شماره ۵۲۶/۸ (۱۲۷۱ ق.) در مرکز اسناد، کتابخانه و موزه ملی ملک (بخش رنگ‌های کاغذ در این نسخه موجود نمی‌باشد)، به شماره ۳۳۶۴/۸ (قرن ۱۱) در مرکز اسناد و کتابخانه مجلس شورای اسلامی و نسخه محفوظ در کتابخانه بودلیان به نشانی Add69/32 (۱۲۰۰ ق.) که فیلم آن به شماره ۱۲۳۶ در کتابخانه مرکزی دانشگاه تهران نگهداری می‌شود؛ موجود است [۲۷، ۱۹].

۹- قلیچ‌خانی این نسخه را با عنوان «رساله‌ای در رنگ‌آمیزی کاغذ» در کتاب رسالاتی در خوشنویسی آورده است. از این نسخه خطی به شماره ۳۰۴/۸ در کتابخانه خانقاه نوربخش (مایل هروی به شماره ۳۰۴ در خانقاه نعمت‌اللهی اشاره دارد) موجود است[۴۴، ۲۷، ۱۹].

۱۰- از این نسخه به شماره ۹۷۸ ف (۱۱۲۹ ق.) و شماره ۵۱۹- ۲۴۰۴ (۱۰۹۶ ق.) در سازمان اسناد و کتابخانه ملی ج.ا.ا.، به شماره ۲۸۷۶ در کتابخانه مدرسه سپهسالار، نسخه خطی به شماره ۳۸۷۵ (۱۰۰۵ ق.) و میکروفیلم به شماره ۱۱۱۹ در کتابخانه مرکزی دانشگاه تهران، نسخه‌های شماره ۲۷۸۱ (۱۱۴۷ ق.، مؤلف میر یحیی) و ۲۷۸۳ (۱۱۹۴ ق.، مؤلف حکیم فیلسوف مغربی) در ایندیا آفیس و نسخه چاپ سنگی نوشته حکیم کامران شیرازی صنعت‌شناس عصر قاجار (چاپ شده در سال ۱۹۰۶ میلادی در هند) موجود است [۴۹].

۱۱- این نسخه در کتابخانه دیوان هند به شمارهٔ ۸۲۸ موجود است [۴۴، ۲۳].

۱۲- نمونه‌ای از دستورالعمل رنگرزی مستقیم در رساله «جوهریه» برای تهیه رنگ زرد از زعفران عبارتست از: « قدری زعفران بی‌غش (پاک) را که نیک تلخ باشد، و زرد رنگ بود، ریشه ریشه از یکدیگر جدا کند و در شیشه اندازد. و هر یک مثقال زعفران را پنج سیر آب پاک بیامیزد، و سر شیشه محکم کند، و در آفتاب نهد سه روز، تا تمامت شیره آن بیرون آید و جرم او چون کاه بماند. آنگاه آنرا به رکویی پاک [و] نازک بیالاید، و در قدح چینی بگذارد، تا نیک صاف شود. پس در طبقی پاک [و] بزرگ ریزد، و پهن [کند] و کاغذ را در آن بیالاید و چندان توقف کند، که رنگ در مجموع اجزاء کاغذ اثر کند. آنگاه پاره کرباسی پاک را بر طنابی اندازد، و کاغذ را بر بالای آن کرباس افکند، و در سایه خشک کند؛ بعد از آن مهره زند [۲۷].

در سه نسخه خطی «مجموعه‌الصنایع»، «جـواهرالصـنایع»[۱] [۴۹، ۴۸] و «بیاض خوشبویی»، ۳ دستورالعمل از نوع پـیش‌دندانـه بـرای تهیه رنگ لیمـوئی و زرد لیمـویی بـا اسـتفاده از زعفـران، آب، شُـبّ یمانی[۲] و ورق زر ارائه شده است[۳]. در این دستورالعمل‌ها ابتدا کاغذ با شُبّ یمانی آغشته و خشک شده؛ سپس با زعفران رنگرزی می‌گـردد که در حقیقت رنگرزی از نوع پیش‌دندانه می‌باشد. مقادیر وزنی مـواد در این دستورالعمل‌ها و همچنین مـدت زمـان قرارگیـری در آفتـاب بیان نشده است. از آنجایی کـه در دوران قـدیم بـرای سـاخت کاغـذ زرافشان، بکارگیری ورق طلا مرسوم بوده است و این امر بیشتر جنبه تزئینی به کاغذ می‌داده و تأثیری بر الیاف یا رنگ نداشته، بـه همـین دلیل در ساخت این رنگ‌ها، از بکارگیری ورق طلا (ورق زر) صرف‌نظر شده است.

در نسـخه خطـی «جـواهرالصـنایع»، یـک دسـتورالعمل از نـوع دندانه‌زدن هم‌زمان برای تهیه رنگ زرد نیز وجود دارد کـه در آن بـه طور هم‌زمان آب نیم گرم، شُبّه و زعفران مخلوط و به مـدت نـیم روز در آفتاب قرار داده می‌شود[۴]. این دستورالعملِ رنگرزی از نـوع دندانـه زدن هم‌زمان می‌باشد.

۲ـ بخش تجربی

۲ـ۱ـ مواد

گیاه زعفران مورد استفاده در این پـژوهش از روسـتای تیـزاب توابـع شهرستان سنگان پایین خواف از شهر تربت حیدریه استان خراسـان رضوی تهیه گردید. زعفران فوق مربوط به کشت سـال ۱۳۹۵بـوده و پس از جدا شدن سرریشه‌ها از گل زعفران، به صورت طبیعی و بدون استفاده از دستگاه، خشک شـده اسـت. زاج سـفید[۵] از عطـاری‌هـای سنتی تهران خریداری گردید. در این تحقیق از کاغذ واتمن شماره ۱ به عنوان کاغذ استاندارد استفاده شد و به منظور مطالعـه بیشـتر، دو نوع کاغذ ژاپنی[۶] (Kinugawa و Usumino B6) که بـه عنـوان کاغـذ مرمتی در مرمت اسناد و نسـخ خطـی اسـتفاده مـی‌شـوند، انتخـاب گردیدنـد. لازم بـه ذکـر اسـت سـاخت کاغـذهای مرمتـی بـه روش دست‌ساز سنتی بوده و در تهیه آن از آهار استفاده نگردیـده و الیـاف آن سفیدشوئی نشده است. کاغذهای فوق، به‌دلیـل کیفیـت بـالا، در گذشت زمان دچار تخریب کمتری می‌شوند [۵۱].

۱- از این نسخه خطی به شماره‌های ۲۸۴۹، ۱۲۲۴۸ و۱۵۶۱۷ بـه نـام‌هـای مجمـع الصنایع و مجموعه‌الصـنایع در کتابخانـه مجلـس شـورای اسـلامی وجـود دارد [۲۶] همچنین نسخه‌ای به شماره IRN-003-0621 در کتابخانه حـائری قـم بـه تـاریخ ۱۰۰۸ ق.) موجود است [۴۸].

۲- زاج سفید

۳- در رساله مجموعه‌الصنایع برای رنگ لیمـویی چنـین بیـان شـده اسـت: «قـدری زعفران حل کرده و صاف نکرده ورق زر نـیم حـل چنانکـه ریـزه ریـزه باشـد بـه آن بیامیزند و اول کاغذ را بآب شُبّ یمانی بردارند و بگذارند تا خشـک شـود و بعـداز آن زعفران زرد ازو بشورانند و درو برکشند زرد زرین زرافشان شود برنگ لیموئی لطیـف [۴۵].

۴- در رساله جواهرالصنایع برای رنـگ زرد چنـین بیـان شـده اسـت: «در رنـگ زرد بستانند قدری زعفران و شُبّه در ظرفی کنند و قدری آب نیم در وی ریزند و نـیم‌روز بیشتر نگذارند بعد از آن بیالایند و کاغذ از آن برکشـند و اگـر رنـگ بیشـتر و نیـک خواهند ساعتی دیگر بدارند زرد در غایت خوبی و لطافت آید [۴۸].

۵- مهم‌ترین دندانه‌ای که در رنگرزی رنگ‌های قالی از آن استفاده می‌گـردد؛ امـلاح آلومینیم و مخصوصاً نمک مضاعف آلومینیم و پتاسـیم اسـت کـه زاج سـفید نامیـده می‌شود. در متون قدیمی از آن به زَمِه، شُبّ، شُبّ یمانی نام برده می‌شود. نام فارسی آن زاک، زاغ، زاج است و در زبان هندی، پهتکری گفتـه مـی‌شـود. نـام‌هـای محلـی آن زمه (مشهدی)، زی (ترکی)، زمج (افغانی) است و بیش از ۲۵ نـوع مـی‌باشـد. در ایران معادن زاج سفید فراوان است. مهم‌ترین معادنی کـه فعـلاً اسـتخراج مـی‌شـوند معادن طارم زنجان و ارومیه هستند [۵۳].

۶- کاغذهای ژاپنی که در حفاظت و مرمت به‌کار برده مـی‌شـوند اغلـب دسـت‌سـاز، بسیار نازک و به‌دلیل طویـل و محکـم بـودن الیـاف گیاهـان مـورد اسـتفاده در آن (*Gampi, Mitsumata, Kozo*) دارای استحکام بالائی هستند. با انتخـاب الیـاف گیاهی مناسب و مقدار کمی تغییر در فرآینـد سـاخت، انـواع مختلفـی از کاغـذهای ژاپنی با شماره و وزن‌های مختلف تولید می‌شود [۵۴].

جدول ۱: مشخصات کاغذهای مورد استفاده در رنگرزی.

ردیف	نام کاغذ	شرکت سازنده	شماره کاغذ	نوع الیاف	pH_0	گراماژ[۱] (g/m^2)
۱	*Kinugawa	جاپیکو[۲]	J۶۳۲۱۶۱	٪۷۰ Thai Kozo، ٪۳۰ خمیر	۷	۲۲
۲	**Usumino B6	جاپیکو	J۶۳۲۱۹۱	٪۱۰۰ Japan Kozo	۷/۱	۲۸
۳	Whatman	----	شماره ۱	پنبه (٪۹۸ آلفا سلولز) [۵۲]	----	۸۷

* خمیر موجود در Kinugawa خمیر سولفیت و در فرآیند پخت آن از سود سوزآور استفاده شده است [۵۱].

** در فرآیند پخت کاغذ Usumino از کربنات سدیم استفاده شده است [۵۱].

۱- بر اساس سیستم متریک، گراماژ (گرم بر متر مربع)، اصطلاح پذیرفته شده‌ای برای چگالی سطح است. به عبارت دیگر، گراماژ اندازه‌گیری وزن نمونه کاغذی با سطح معین است. نـام قـدیمی‌تـر آن ، وزن پایـه (Basis Weight) یا ماده جامد (Substance) بوده است [۵۵].

2- Japico

۲ـ۲ـ ابزار، دستگاه و روش‌ها

شدت تابش نور تابیده شده از منبع نوری، سبب ایجاد واکنش‌های فوتوشیمیایی در کاغذ می‌شود و این امر روشنایی و مشخصه‌های رنگی آن را تغییر می‌دهد. در پیرسازی نوری تسریع شده، کاغذهای شاهد و رنگرزی شده با دستورالعمل‌های مختلف زعفران در معرض نور زنون که مشخصات آن نزدیک به نور خورشید است، قرار می‌گیرد. نور فوق در شرایط کنترل‌شده‌ای از نظر دما و رطوبت در مدت زمان معینی به نمونه‌ها تابیده می‌شود. با توجه به محدودیت‌های تحقیق در خصوص عدم تطابق تجهیزات دستگاه‌های پیرسازی نوری موجود، برای پیاده‌سازی استانداردهایی نظیر ASTM D6789-02 [۵۶] و ASTM D4303-0 [۵۷] با هدف فقط پیرسازی نوری نمونه‌های مورد آزمایش، تحت شرایط معین و بررسی تغییرات فوتوشیمیایی نمونه‌های کاغذ، از محفظه زنون تست شرکت REESANJ ساخت ایران مربوط به شرکت آزمایشگاهی بهساز از آزمایشگاه‌های همکار سازمان ملی استاندارد استفاده شد. این دستگاه دارای لامپ زنون WDC ۱۰۰۰، با شدت روشنایی ۵۵۰۰ لوکس، دمای منبع نور ۶۵۰۰ کلوین و طول موج‌های نور سفید ۵۵۰-۵۰۰ نانومتر می‌باشد. به دلیل قرار گرفتن شیشه در اطراف قوس زنون، نور فرابنفش تا حد زیادی فیلتر می‌گردد. دما و رطوبت این محفظه بر طبق استاندارد ملی ایران به شماره ۴۰۴۸ آزمون‌های ثبات رنگ [۵۸] بر روی دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد و رطوبت ۲۵ درصد تنظیم شد. از آنجایی که مشخصات لامپ زنون فوق با سایر استانداردهای پیرسازی تطبیق نداشت، پیرسازی به مدت ۳ ساعت در شرایط موجود در استاندارد ملی کاغذهای حساس به حرارت به شماره ۲۰۲۸۳ [۵۹] انجام شد. نمونه کاغذها بر اساس استاندارد ملی ایران به شماره ۵۹۳۶ [۶۰] و دستگاه رنگ‌سنج Drick ساخت کشور چین مربوط به شرکت آزمایشگاهی بهساز، رنگ‌سنجی شدند.

از آنجایی که طیف‌سنجی FT-IR درمطالعات متعددی از جمله تحقیق نایپ و همکارانش برای شناسایی رنگ‌های آبی، زرد و سبز در ۵۰ نسخه خطی متعلق به ایران، عراق، مصر و آسیای مرکزی [۶]، مورداستفاده قرارگرفته است و از سوی دیگر روش‌های ATR و نمونه‌برداری انعکاسی انتشاری، به دلیل غیرتخریبی بودن برای مطالعه کاغذ مناسب می‌باشند [۶۱]؛ به همین سبب نمونه کاغذهای رنگ شده با زعفران قبل و بعد از پیرسازی با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (BRUKER (FT-IR مدل Tensor27 مجهز به سیستم ATR ساخت کشور آلمان در آزمایشگاه دانشگاه هنر تهران آنالیز گردید و گراف‌های موجود در نتایج بررسی‌های صورت گرفته بر روی نمونه‌ها، با پایگاه داده گراف‌های طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه نرم‌افزار IRUG 2000 مورد مطالعه تطبیقی قرار گرفت. برای مشاهده تغییرات ریخت سطح الیاف، نمونه‌های کاغذ رنگرزی شده و نشده (شاهد)، با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل VEGA\\TSCAN-LMU ساخت کشور چک در مرکز پژوهش‌های متالورژی رازی و شرکت آریا الکترون اپتیک مورد بررسی قرار گرفت. این دستگاه دارای قدرت تفکیک ۱ نانومتر، ولتاژ مصرفی زمان تصویربرداری kv ۱۵در خلاء بالا، منبع الکترون لانتانیم بروماید ($LaBa_6$) و با استفاده از پمپ‌های خلاء مولکولی توربو و چرخشی می‌باشد، در ضمن نوع دتکتور برای بررسی ریخت سطح از نوع SE بوده و نمونه‌ها بر روی پلاک‌هایی به ابعاد cm ۱×۱ قرار گرفته و سطح آنها برای رسانا شدن به مدت زمان ۱۷۰ ثانیه با طلا پوشش‌دهی گردید.

میزان اسیدیته نمونه‌ها بر اساس استاندارد TAPPI T529om-04 [۶۲] و با استفاده از دستگاه pH متر پرتابل Meterhom مدل ۸۲۶ و میزان تغییرات مقاومت کششی نمونه‌ها قبل و بعد از پیرسازی با استفاده از دستگاه مقاومت کششی Olson مدل H10ks بر اساس استاندارد ملی به شماره ۸۲۷۳ [۶۳] در سازمان اسناد و کتابخانه ملی ایران اندازه‌گیری گردید. برای اندازه‌گیری میزان مقاومت کششی، نمونه‌ها با ابعاد Cm ۱۴×۱,۵ برش زده شد و آزمون فوق در دو جهت طولی و عرضی بر روی آنها انجام گردید.

در ضمن تحلیل آماری داده‌های به دست آمده از آزمون مشخصه‌های رنگی با استفاده از نرم‌افزار SPSS16 انجام گرفت. آزمون‌های مورد استفاده در تحلیل آماری شامل اندازه‌گیری‌های تکراری[1] و PostHoc می‌باشد. همچنین از برنامه EXCEL2010 برای رسم نمودارها استفاده شده است.

۲ـ۳ـ آماده‌سازی نمونه‌ها

مطابق بند۲، دستورالعمل‌های ۱ تا ۳ همانند دستورالعمل‌های موجود در متون تاریخی تهیه شد. برای این که ماده مؤثره زعفران در هر سه دستورالعمل تاریخی یکسان باشد. محلول یک مثقال زعفران در ۵ سیر آب مبنا قرار گرفت. برای آماده‌سازی محلول مذکور یک مثقال زعفران معادل ۴,۶۴ گرم با ترازوی Sartorius مدل TE313S با دقت ۰,۰۰۱ وزن گردید. در این تحقیق به منظور حذف تأثیر املاح موجود در آب در فرآیند رنگرزی، از آب مقطر استفاده شده است. ۵ سیر آب مقطر معادل ۳۷۵ میلی‌لیتر (با توجه به جرم حجمی نزدیک به ۱ آب) بر روی زعفران ریخته، سپس درِ ظرف محکم بسته و به مدت ۳ روز در معرض نور مستقیم خورشید قرار داده شد. پس از گذشت زمان فوق، محلول صاف گردید. این محلول که از این پس با نام محلول A به کار برده می‌شود و محلول مبنا در تهیه هر سه نوع دستورالعمل تاریخی است.

از آنجایی که در رنگرزی، عواملی نظیر مدت زمان حمام رنگرزی، درجه حرارت حمام و مواد شیمیایی اضافه شده در حمام، در نوع رنگ مؤثر است[۶۴]، به همین دلیل در تمامی دستورالعمل‌ها حجم حمام

1- Repeated Major

رنگ تهیه شده۲۵۰ میلی لیتر و دمای آن، دمای محیط (۲۵ درجه سانتی‌گراد) در نظر گرفته شده است. در ضمن سه نمونه کاغذ به ابعاد A_5 به‌طور همزمان و به مدت ۱۰ دقیقه در حمام رنگ قرار گرفته و پس از آن در سایه و به صورت آویزان در مجاورت هوا خشک گردید.

کاغذ واتمن (III) به عنوان کاغذ استاندارد و دو نمونه کاغذ مرمتی (I و II) مطابق جدول ۱ جهت بررسی خواص نزدیک‌تر به کاغذهای تاریخی برای رنگرزی با چهار روش زیر انتخاب گردید. کدگذاری نمونه‌ها مطابق جدول ۲ انجام شد.

دستورالعمل‌های ساختِ رنگ‌های مورد استفاده در این پژوهش اعم از دستورالعمل تاریخی و قراردادی به شرح زیر می‌باشد:

۲ـ۳ـ۱ـ دستورالعمل تاریخی اول ـ رنگرزی مستقیم (SW_1)

۱۰۰ میلی لیتر از محلول A را توسط پیپت برداشته و آن را در بالن ژوژه ۲۵۰ میلی لیتر به حجم می‌رسانیم. پس از هموژنیزه کردن محلول مذکور، آن را در تشتک آزمایشگاهی ریخته و کاغذها در آن رنگ می‌شوند.

۲ـ۳ـ۲ـ دستورالعمل تاریخی دوم ـ رنگرزی پیش‌دندانه (SW_2)

در بررسی متون تاریخی، مقدار زاج ارائه نشده است، از آنجائی که دندانه (زاج) می‌تواند نقش مهمی در ثبات یا عدم ثبات رنگ داشته باشد، به همین دلیل مقدار زاج براساس ۱۵درصد وزن الیاف (WOF)[1] به میزان ۰,۵ گرم در نظر گرفته شده است. این مقدار زاج در ۲۵۰ میلی‌لیتر آب حل گردید. سپس کاغذها در تشتک حاوی محلول زاج به مدت ۱۰ دقیقه قرار گرفته و خشک شد. در مرحله بعدی ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول A به حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر رسانیده شده و کاغذهای دندانه شده درون تشتک آزمایشگاهی، رنگرزی و سپس در مجاورت هوا خشک می‌شود.

۲ـ۳ـ۳ـ دستورالعمل تاریخی سوم ـ رنگرزی دندانه‌زدن هم‌زمان (SW_3)

در این دستورالعمل عمل دندانه‌زدن هم‌زمان با رنگرزی انجام می‌شود. ابتدا ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول A به حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر رسید، سپس به این محلول ۰,۵ گرم زاج سفید افزوده شد. کاغذها در تشتک حاوی محلول زاج و رنگ قرار گرفته و پس از آن، در مجاورت هوا خشک گردید.

۲ـ۳ـ۴ـ دستورالعمل قراردادی ـ رنگرزی مستقیم (SW_4)

به منظور بررسی میزان تأثیر مقادیر مختلف زعفران بر کاغذ، در این دستورالعمل به صورت قراردادی ۵ گرم زعفران توزین و توسط هاون چینی آزمایشگاهی سائیده شد. پودر زعفران با ۲۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر تا دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۵ دقیقه جوشانده و پس از سرد شدن، محلول صاف گردید (محلول B). سپس ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول B با آب مقطر به حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر رسانیده شد. سه نمونه کاغذ در تشتک حاوی حمام رنگ قرار گرفته، سپس در مجاورت هوا خشک گردید.

1- Weight of Fiber

جدول ۲: نحوه کدگذاری نمونه‌ها.

علامت اختصاری		علامت اختصاری	
B	قبل از پیرسازی	**I**	کاغذ شاهد (رنگرزی نشده) **kinugawa**
A	بعد از پیرسازی	**II**	کاغذ شاهد (رنگرزی نشده) **Usumino B_6**
S	زعفران	**III**	کاغذ شاهد (رنگرزی نشده) **Whatman 1**
W_1 , W_2, W_3	دستورالعمل‌های رنگرزی تاریخی اول، دوم و سوم	**W_4**	دستورالعمل رنگرزی قراردادی (چهارم)

$IISW_1$	**$IIISW_1$**	**ISW_2**	**$IISW_2$**	**$IIISW_2$**	**ISW_3**	**$IISW_3$**	**$IIISW_3$**	**ISW_4**	**$IISW_4$**	**$IIISW_4$**
کاغذهای شاهد (I، II، III) رنگرزی شده با دستورالعمل تاریخی اولِ زعفران		کاغذهای شاهد (I، II، III) رنگرزی شده با دستورالعمل تاریخی دومِ زعفران			کاغذهای شاهد (I، II، III) رنگرزی شده با دستورالعمل تاریخی سومِ زعفران			کاغذهای شاهد (I، II ، III) رنگرزی شده با دستورالعمل قراردادی زعفران (چهارم)		

۳ـ نتایج و بحث

بـرای بررسـی تـأثیر روش‌هـای مختلـف رنگـرزی در سـه نـوع کاغـذ منتخب، قبل و بعد از پیرسازی،کاغذهای رنگ نشده و شده با اسـتفاده از آزمایش‌های رنگ‌سنجی، طیف‌سنجی FT-IR، بررسی ریخت‌شناسـی کاغذها، اسیدی بودن و سنجش تغییرات مقاومت کششی، مورد بررسی قرار گرفت.

۳ـ۱ـ بررسی رنگ‌سنجی نمونه‌ها قبل و بعد از پیرسازی

از آنجائی که تغییرات مولکولی ایجاد شده توسط واکنش‌های تخریبی سلولز، سبب تغییرات رنگی در کاغذ می‌شود [۶۵]. جهت بررسی این تغییرات، رنگ‌سنجی در نمونه‌های رنگ نشده و نمونه‌های رنگ شده با زعفران توسط سیستم CIE- L*a*b* مطابق با استاندارد ملی ایران ۵۹۳۶ [۶۰] اندازه‌گیری گردید. سه مشخصـه موجـود در ایـن مـدل برای توصیف کامل رنگ‌های یک شی لازم است و بیان‌کننـده مـوارد زیر می‌باشند: L* میزان روشـنایی را بیـان مـی‌کنـد، L*= 0 سـیاه و L*=100 سفید را توصیف می‌کنند. هر چه ایـن مقـدار کمتـر باشـد؛ نشان می‌دهد که نمونه رنگی نسبت به نمونه شاهد تیره‌تر شده است. a* محتوای بین قرمز و سبز متغیر است. مقادیر منفی توصیف‌کننـده رنگ سبز و مقـادیر مثبـت توصـیف‌کننـده رنـگ قرمـز هسـتند. b* محتوای بین زرد و آبی تغییر می‌کند. مقادیر منفی نشان‌دهنده رنـگ آبی و مقادیر مثبت نشان‌دهنده رنگ زرد می‌باشـد. همچنـین مقـدار اختلاف کل رنگ بر اساس رابطه ۱ محاسبه شد.

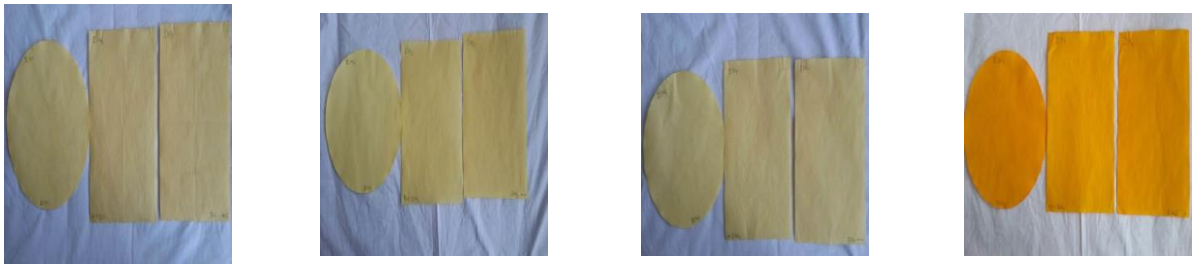
$$\Delta E = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2} \quad (۱)$$

لازم به ذکر اسـت مقـادیر*ΔL، *Δa و *Δb بـه ترتیـب اخـتلاف مقادیر روشنایی، قرمزی- سبزی، زردی- آبی بعد و قبل از پیرسـازی نمونه‌ها است [۶۶].

شکل ۳ نشان‌دهنده تفاوت رنگ کاغذ در روش‌های مختلف رنگـرزی در سه نوع کاغذ رنگرزی شده مـی‌باشـد. همچنـین جـدول ۳ داده‌هـای رنـگ‌سـنجی کاغـذهای I، II و III رنگـرزی نشـده و شـده بـا چهـار دستورالعمل تاریخی و قراردادی قبل و بعد از پیرسازی را نشان می‌دهد.

جدول ۳: تغییرات مشخصه‌های رنگی در نمونه کاغذهای رنگ نشده و رنگ شده قبل و پس از پیرسازی.

کد نمونه	قبل از پیرسازی			پس از پیرسازی			مقدار تغییرات مشخصه‌های رنگی			اختلاف کل رنگ
	L_1^*	a_1^*	b_1^*	L_2^*	a_2^*	b_2^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE
I	۸۵,۳۶	۵,۶۰	۱۴,۱۸	۸۶,۶۰	-۰,۵۸	۴,۵۶	۱,۲۴	-۶,۱۸	-۹,۶۲	۱۰,۸۸
II	۹۰,۶۲	۲,۷۰	-۳,۰۵	۸۳,۴۴	۱,۲۹	۱۵,۲۸	-۷,۱۸	-۱,۴۱	۱۸,۳۳	۱۹,۷۴
III	۹۳,۴۵	۱,۱۸	-۱,۴۶	۹۰,۲۴	-۰,۳۹	۲,۷۲	-۳,۲۱	-۱,۵۷	۴,۱۸	۵,۴۹
ISW1	۸۲,۲۶	۶,۶۵	۴۷,۵۴	۸۳,۵۲	۲,۹۳	۳۷,۰۳	۱,۲۶	-۳,۷۲	-۱۰,۵۱	۱۱,۲۲
IISW1	۸۵,۵۹	۱,۱۲	۴۳,۴۸	۸۶,۰۷	۰,۸۶	۳۱,۷۹	۰,۴۸	-۰,۲۶	-۱۱,۶۹	۱۱,۷
IIISW1	۸۸,۳۰	-۰,۱۳	۴۴,۶۶	۸۷,۸۳	-۰,۱۶	۳۴,۷۰	-۰,۴۷	-۰,۰۳	-۹,۹۶	۹,۹۷
ISW2	۸۳,۱۱	۳,۵۷	۴۶,۶۹	۶۵,۸۲	۷,۵۴	-۲,۵۹	-۱۷,۲۹	۳,۹۷	-۴۹,۲۸	۵۲,۳۸
IISW2	۸۶,۰۹	۰,۰۸	۴۱,۷۶	۸۶,۵۳	۱,۵۷	۲۸,۷۸	۰,۴۴	۱,۴۹	-۱۲,۹۸	۱۳,۰۷
IIISW2	۸۹,۰۲	-۰,۲۵	۴۱,۶۶	۸۹,۴۴	۱,۰۷	۳۰,۹۰	۰,۴۲	۱,۳۲	-۱۰,۷۶	۱۰,۸۵
ISW3	۸۳,۳۶	۳,۴۱	۴۶,۴۳	۸۴,۶۹	۳,۵۷	۳۴,۹۵	۱,۳۳	۰,۱۶	-۱۱,۴۸	۱۱,۵۶
IISW3	۸۵,۱۷	۴,۰۵	۴۱,۷۰	۸۷,۳۶	۱,۴۴	۳۰,۸۷	۲,۱۹	-۲,۶۱	-۱۰,۸۳	۱۱,۳۵
IIISW3	۸۸,۹۱	۰,۰۵	۴۲,۳۶	۸۸,۶۵	-۰,۰۱	۲۶,۴۵	-۰,۲۶	-۰,۰۶	-۱۵,۹۱	۱۵,۹۱
ISW4	۷۰,۵۷	۲۸,۷۳	۷۷,۸۶	۷۲,۶۷	۲۱,۹۳	۷۰,۸۰	۱,۲	-۶,۸	-۷,۰۶	۱۰,۰۲
IISW4	۷۳,۴۸	۲۶,۷۹	۸۱,۳۴	۷۷,۲۷	۲۱,۱۱	۶۴,۸۹	۳,۷۹	-۵,۶۸	-۱۶,۴۵	۱۷,۸۱
IIISW4	۷۳,۶۸	۲۷,۰۴	۸۱,۸۸	۷۷,۴۳	۲۲,۷۶	۶۱,۸۱	۳,۷۵	-۴,۲۸	-۲۰,۰۷	۲۹,۸۶



(a) (b) (c) (d)

شکل ۳: کاغذهای رنگ شده I، II، III با دستورالعمل‌های تاریخی زعفران: (a) دستورالعمل اول SW_1، (b) دستورالعمل دوم SW_2، (c) دستورالعمل سوم SW_3، (d) دستورالعمل قراردادی SW_4.

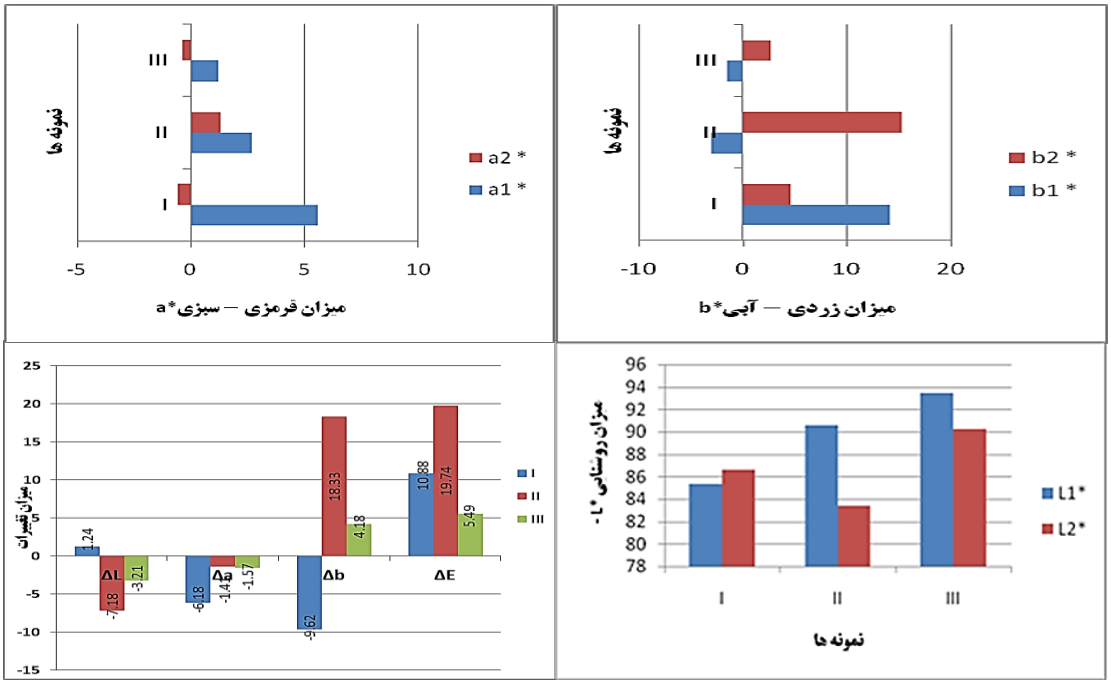
۳ـ۱ـ۱ـ نتایج مقایسه تغییرات مشخصه‌های رنگی قبل و بعد از پیرسازی در مورد نمونه کاغذهای رنگرزی نشده (شاهد)

شکل ۴ تغییرات رنگی نمونه‌های کاغذ رنگ نشده را قبل و بعد از پیرسازی نشان می‌دهد. رنگ اولیه نمونه کاغذ I زردی و قرمزی بیشتری را نشان داده که بعد از پیرسازی، زردی و قرمزی به شدت کاهش یافته و روشنایی آن مقدار کمی افزایش می‌یابد که این امر نشان‌دهنده نوعی تخریب فوتوشیمیایی در آن می‌باشد. در کاغذ II بعد از پیرسازی، زردی به شدت افزایش و روشنایی و قرمزی آن کاهش داشته است، این امر نشان‌دهنده زرد و تیره شدن کاغذ II پس از پیرسازی در اثر تخریب فوتوشیمیایی می‌باشد. در کاغذ III (کاغذ واتمن) تغییرات اختلاف رنگ به نسبت کمتری (کمترین ΔE) دیده می‌شود و مقدار کمی کاهش در قرمزی و روشنایی و کمی افزایش در زردی مشاهده می‌گردد. دلیل این امر را می‌توان به خلوص کاغذ واتمن (۹۸٪ سلولز خالص) نسبت داد. در مقایسه دو کاغذ مرمتی رنگرزی نشده پس از پیرسازی، بیشترین روشنایی و کمترین زردی و قرمزی متعلق به کاغذ I می‌باشد و برعکس نمونه کاغذ II کمترین روشنایی و بیشترین زردی و قرمزی را پس از پیرسازی نشان می‌دهد. این تغییرات شدید رنگی نشان‌دهنده تخریب فوتوشیمیایی این دو کاغذ می‌باشد. تفاوت در نتایج کاغذ I و II را می‌توان به مواد متشکله دو کاغذ و فرآیند ساخت آنها نسبت داد که منجر به دو فرآیند متفاوت گردیده است. کاغذ I (Kinugawa) مخلوطی از ۷۰٪ الیاف *Thai Kozo* و ۳۰٪ خمیر سولفیت[۱] می‌باشد. *Thai Kozo* نوعی الیاف کوزو تایلندی است که به ژاپن وارد می‌شود. کیفیت کاغذ تولید شده از این کوزو نسبت به کوزوی ژاپنی به دلیل اختلاف در شرایط آب و هوا و خاکی که گیاه در آن رشد کرده متفاوت است. پوسته این نوع کوزو حاوی مواد رزینی است که به سختی در قلیاهای ملایم حل شده و می‌تواند در کاغذ نهایی لکه‌هایی کرم رنگ یا قهوه‌ای روغنی شکل از خود به جای بگذارد. در هنگام رنگ کردن این کاغذها، این لکه‌ها رنگ نشده و مقاوم باقی می‌مانند، به همین علت فرآیند پخت *Thai Kozo* نیاز به یک قلیایی قوی‌تر نظیر سود سوزآور دارد [۵۱]. اما کاغذ II (Usimino) از ۱۰۰٪ *Japan kozo* ساخته شده که در فرآیند آن از قلیای ضعیف‌تری نظیر کربنات سدیم استفاده می‌شود.

همان‌طور که مشاهده شد، رنگ اولیه کاغذ I نسبت به کاغذ II ، دارای زردی و قرمزی بیشتری می‌باشد. دلیل این اختلاف رنگ اولیه کاغذ را می‌توان به استفاده از لایه‌های مختلف پوسته ساقه *Kozo* (لایه بیرونی – سیاه رنگ، لایه میانی – سبز رنگ، لایه داخلی- سفیدرنگ) در تولید کاغذ I نسبت داد. همچنین اختلاف رنگ کاغذها پس از پیرسازی را می‌توان به تفاوت فرآیند پخت این دو کاغذ و نوع الیاف بکاررفته در آنها نسبت داد. در طی فرآیند پخت قلیایی برخی از ترکیبات غیرسلولزی نظیر همی سلولز، لیگنین، پکتین و مواد معدنی توسط هیدرولیز حل می‌شوند [۵۱].

افزایش تیرگی کاغذ در اثر تخریب فوتوشیمیایی معمول است و در گزارش‌های بسیاری به آن اشاره شده است [۶۷] در کاغذ II که از الیاف خالص کوزو ژاپنی ساخته شده و فرآیند پخت ملایمی داشته نیز مشاهده شده است. اما در کاغذ I به‌دلیل وجود خمیر سولفیت و فرآیند پخت با مواد شیمیایی قوی، کاهش زردی، قرمزی و روشنایی مشاهده می‌شود که احتمال تغییر رنگ کاغذ به دست آمده در این فرآیند پخت، به دلیل استفاده از مواد شیمیایی قوی، زیاد است [۶۸].

۱- در فرآیند سولفیت، برای تخریب و انحلال‌پذیر کردن لیگنین، از مخلوطی از اسید سولفورو (H_2SO_3) و یون بی‌سولفیت ($HS\bar{O}_3$) استفاده می‌شود. در این روش سازوکار تأثیر شیمیایی به‌گونه‌ای است که لیگنین با ساختار ملکولی نسبتاً تغییر یافته، به صورت نمک‌های اسید لیگنو سولفونیک خارج می‌شود. یون مثبت همراه با یون بی‌سولفیت می‌تواند یون کلسیم، منیزیم، آمونیم یا سدیم باشد [۵۵].



شکل ۴: نتایج رنگ‌سنجی کاغذهای I، II و III رنگرزی نشده قبل و بعد از پیرسازی.

۳ـ۱ـ۲ـ نتایج مقایسه تغییرات مشخصه‌های رنگی قبل و بعد از پیرسازی در مورد نمونه کاغذ شاهد با دستورالعمل‌های زعفران

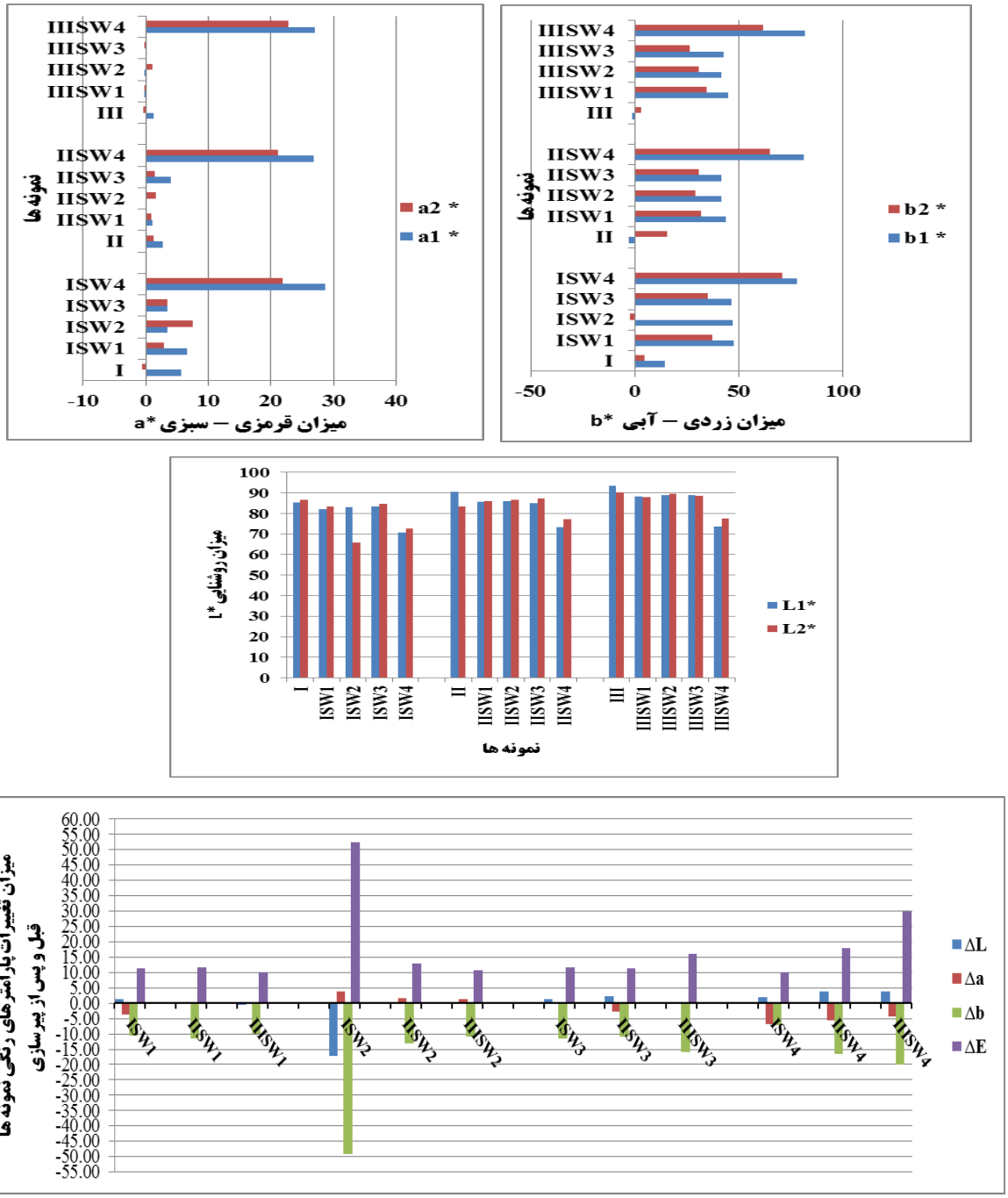
بر طبق شکل ۵ نمونه کاغذ I رنگرزی شده با دستورالعمل SW_1 (بدون دندانه) در مقایسه با کاغذ I رنگرزی نشده، نشان می‌دهد که زردی به شدت افزایش یافته و علاوه بر آن مقداری هم قرمزی دیده می‌شود، به همین دلیل روشنایی آن نیز کاهش یافته است. در نمونه‌های رنگرزی شده با SW_2 و SW_3 (با دندانه) نسبت به SW_1 (بدون دندانه)، زردی تقریباً برابر اما قرمزی کمتری مشاهده می‌شود. هر دو نمونه SW_2 و SW_3 قبل از پیرسازی رنگ مشابهی را نشان می‌دهند. اما در نمونه قراردادی SW_4 (بدون دندانه) به دلیل اینکه غلظت زعفران زیادتر بوده، شدت رنگ زرد بیشتری دیده می‌شود و کاغذ پر رنگ‌تر شده است.

پس از پیرسازی، در کاغذ شاهد I، روشنایی تغییرچندانی نداشته، زردی با شدت بیشتر و قرمزی با شدت کمتر کاهش می‌یابد، اما در نمونه کاغذ I رنگرزی شده با دستورالعمل SW_1 (بدون دندانه) کاهش کمی در زردی و قرمزی مشاهده می‌شود. در نمونه SW_2 (پیش دندانه) افزایش قرمزی و کاهش شدید زردی مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده تغییرات شدید رنگ در مجاورت نور می‌باشد، به همین دلیل روشنایی آن نیز کاهش یافته است یا به عبارت دیگر رنگ نمونه پیش‌دندانه ناپایدارتر از رنگ نمونه بدون دندانه بوده است. در نمونه SW_3 (دندانه زدن همزمان) تفاوت زیادی بعد از پیرسازی مشاهده نمی‌شود، فقط زردی کاهش کمی پیدا کرده، این امر نشان‌دهنده این است که دندانه زدن همزمان، رنگ پایدارتری ایجاد می‌کند. در مقایسه سه روش رنگرزی تاریخی در کاغذ I، اختلاف کل رنگ به ترتیب در SW_1، SW_3 و SW_2 افزایش یافته است. بنابراین رنگرزی مستقیم برای این نوع کاغذ روش مناسب‌تری است.

مقایسه کاغذ I و II بر اساس تغییرات متغیرهای رنگی در سه روش رنگرزی با زعفران نشان می‌دهد؛ در کاغذ II مقدار زردی و قرمزی کاغذ کمتر و روشنایی بیشتر می‌باشد. در مقایسه کاغذهای II و III رنگرزی شده با دستورالعمل SW_1 (بدون دندانه) وSW_3 (دندانه زدن همزمان)؛ پس از پیرسازی، نتایجی نزدیک به کاغذ I را نشان می‌دهد؛ اما کاغذ I رنگرزی شده با دستورالعمل SW_2 (پیش‌دندانه) کاهش زردی و افزایش قرمزی بیشتری در مقایسه با کاغذ II نشان می‌دهد که مربوط به پایداری بیشتر رنگ درکاغذ II نسبت به کاغذ I می‌باشد. دلیل این امر را می‌توان بر اساس توضیحات قبلی به روش ساخت (استفاده از سود غلیظ) و مواد متشکله (خمیر سولفیت) کاغذ I مرتبط دانست.

مطالعات آماری تأییدکننده مطالب ذکر شده فوق می‌باشد. تحلیل اندازه‌گیری‌های تکراری نشان داد در میزان کل اختلاف رنگ قبل و بعد از پیرسازی در گروه نمونه‌های کاغذ I رنگ شده با زعفران تفاوت معنی‌داری وجود ندارد، یعنی ثبات رنگ در گروه نمونه‌های کاغذ I رنگ شده با زعفران به طور کلی قابل قبول است. اما در مورد

گروه نمونه‌های کاغذ شماره II و III رنگ شده با زعفران تفاوت معنی‌داری به ترتیب با P= ۰,۰۳۵ و P= ۰,۰۲۰ وجود دارد. به عبارتی دیگر میزان تغییرات رنگ در گروه نمونه‌های کاغذ II و III رنگ ش دهبا زعفران به اندازه‌ای بود که نمی‌توان آن را صرفا ناشی از تصادف تلقی کرد، بلکه به نظر می‌رسد کاغذ II و III در رنگ‌آمیزی با زعفران عملکرد کافی در ایجاد ثبات رنگی طی فرآیند پیرسازی نداشته است. همچنین در نمونه‌های رنگ‌آمیزی شده با زعفران، بین تمامی جفت دستورالعمل‌های تاریخی SW_1، SW_2 و SW_3 به کارگرفته شده نسبت به دستورالعمل قراردادی SW_4 از لحاظ آماری تفاوت معنی‌داری با P< ۰,۰۱ مشاهده شد که مربوط به غلظت بیشتر زعفران در این دستورالعمل نسبت به دستورالعمل‌های تاریخی است.



شکل ۵: نتایج رنگ‌سنجی کاغذهای I، II و III رنگرزی شده با زعفران قبل و بعد از پیرسازی.

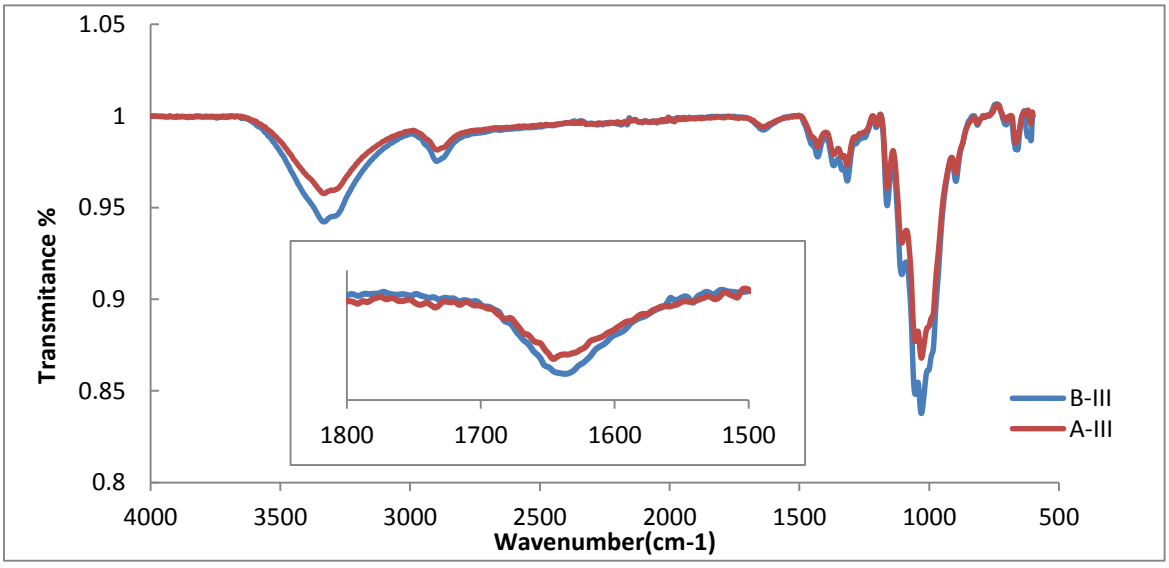
۳ـ۲ـ بررسی طیف‌سنجی زیر قرمز نمونه‌ها

از مهم‌ترین واکنش‌های تخریبی انجام گرفته در کاغذهای تاریخی می‌توان به اکسایش و صدمات فوتوشیمیایی اشاره کرد. اکسایش واکنش تخریبی است که می‌تواند منجر به شکست زنجیره سلولز در کاغذ شود [۶۷]. جهت بررسی اثر رنگرزی بر روی کاغذها، طیف FT-IR کاغذها قبل و بعد از پیرسازی مورد بررسی قرار گرفت. به‌طور کلی طیف‌سنجی FT-IR، به اکسایش سلولز حساس می‌باشد اما برخی محدودیت‌ها و مشکلاتی در تفسیر طیف‌ها وجود دارد [۶۵]. از آنجایی که در کاغذ سلولزی خالص، واکنش اکسایش بسیار آرام انجام می‌شود [۶۷] و همچنین در آزمون رنگ‌سنجی مشاهده گردید نمونه کاغذ III رنگرزی نشده (واتمن) پس از پیرسازی تغییرات کمتری نسبت به کاغذهای II و I از خود نشان داده است، به همین دلیل کاغذ III برای مطالعات میزان تخریب شیمیایی در اثر رنگرزی (اکسایش سلولز) انتخاب شد.

در طیف FT-IR نمونه کاغذ III قبل از پیرسازی، پیک‌های شاخص سلولز را می‌توان در ناحیه ۱۵۰۰-۸۵۰cm^{-1} که ناحیه اثر انگشت شناخته می‌شود، مشاهده کرد [۶۹]. نوار جذبی موجود در ناحیه ۳۳۳۴ cm^{-1}، مربوط به ارتعاش کششیOH است که می‌تواند اطلاعات صحیحی در رابطه با باندهای هیدروژنی فراهم آورد. جذب مربوط به ارتعاش کششی گروه CH سلولز در ناحیه ۲۸۹۷ cm^{-1} مشاهده می‌شود. باندهای ۱۳۶۷ و ۱۴۲۹ cm^{-1} به ترتیب نشان‌دهنده CH کششی نامتقارن و ارتعاش خمشی CH_2 متقارن است. در بازه ۹۰۰ تا ۱۲۰۰cm^{-1} باندهای مربوط به ارتعاش کششی پیوند اتری C-O مشاهده می‌گردد[۶۹]. نوار جذبی ۸۹۶ cm^{-1} مربوط بهC-O-Cکششی که به عنوان پیک شاخص ساختار بی‌شکل سلولز شناخته می‌شود.

در مورد سلولز، واکنش اکسایش عمدتاً گروه‌های کربونیل را از گروه‌های کربوکسیل در واحدهای گلوکز تشکیل می‌دهد. کربونیل‌ها ممکن است در فرآیند اکسایش بیشتر به اسید کربوکسیلیک تبدیل شوند [۶۷]. بیشترین ناحیه طیفی حاوی اطلاعات مفید از طیف سلولز، به‌ویژه برای آزمون تخریب سلولز، بین ۱۹۰۰-۱۵۰۰ cm^{-1} شناخته شده است [۶۵]. نور جذب شده توسط کاغذ، انرژی کافی برای شروع واکنش‌های رادیکالی در سلولز، همی سلولز و لیگنین را فراهم می‌کند. این واکنش‌ها در لیگنین با شدت بیشتری اتفاق می‌افتد [۷۰]. اکسایش سلولز توسط رادیکال‌های هیدروکسیل، منجر به تشکیل گروه‌های کربونیل می‌شود [۷۲-۷۰]. گروه کربونیلC=O به صورت یک نوار جذبی قوی در ناحیه ۱۸۲۰ cm^{-1} -۱۶۶۰ با پهنای متوسط مشاهده می‌شود [۷۳].

طیف FT-IR کاغذ رنگرزی نشده III در شکل ۶ نشان داده شده است. افزایش بسیار کمی در باند جذبی ۱۶۷۵ cm^{-1} گروه کربونیل مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده تخریب کم سلولز در اثر پیرسازی کاغذ واتمن می‌باشد.



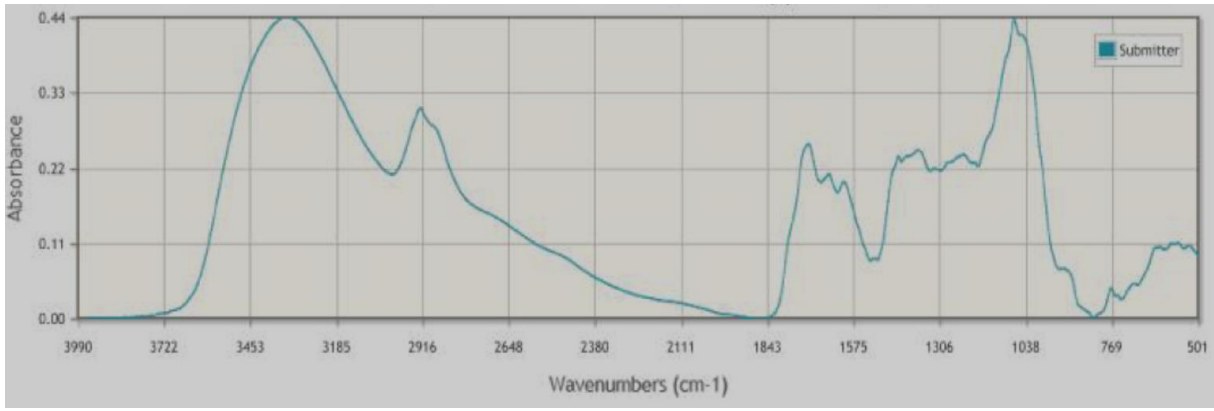
شکل ۶: FT-IR کاغذ واتمن (III) قبل و بعد از پیرسازی.

شکل ۷ مربوط به طیف FT-IR کلاله زعفران است. همان‌طور که مشاهده می‌شود شدت طیف زعفران در ناحیه ۲۸۰۰-۳۰۰۰ cm^{-1} بیشتر مربوط به باند کششی C-H می‌باشد و پیک‌های cm^{-1} ۱۴۶۲ و ۱۰۸۱ مربوط به باند ارتعاشی C=O است [۷۴]. از آنجایی که باندهای زعفران با باندهای کاغذ هم‌پوشانی دارند، در طیف FT-IR کاغذهای رنگرزی شده قابل تشخیص نیست.

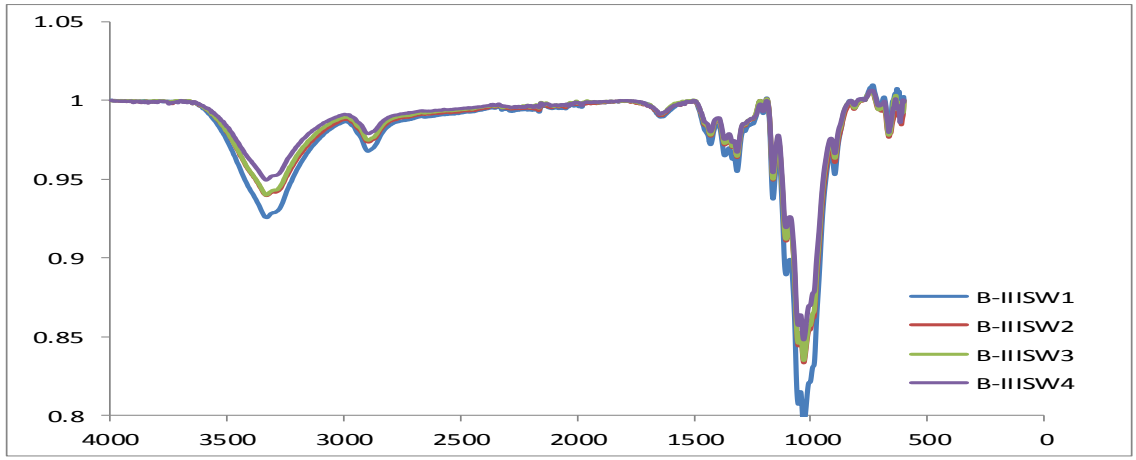
شکل ۸ مقایسه طیف FT-IR تمام دستورالعمل‌های مختلف زعفران قبل از پیرسازی است، تفاوت چندانی در ساختار کاغذ مشاهده نمی‌شود که نشان می‌دهد رنگ زعفران هیچ تأثیر مخربی بر روی کاغذ قبل از پیرسازی ندارد.

شکل ۹ مقایسه طیف FT-IR نمونه کاغذهای رنگرزی شده با زعفران در دستورالعمل SW_1 قبل و بعد از پیرسازی می‌باشد، نتایج تغییرات مشخصی در ناحیه ۱۵۵۰ تا ۱۸۰۰ را نشان نمی‌دهد. این موضوع نشان‌دهنده این است که رنگ زعفران بدون دندانه پس از پیرسازی، تخریبی بر روی کاغذ ایجاد نمی‌کند و حتی تخریب کمی که پس از پیرسازی در کاغذ رنگرزی نشده (شکل ۶) به وجود آمده بعد از رنگرزی با زعفران و حتی پس از پیرسازی آن مشاهده نمی‌شود که دلیل آن را می‌توان به خواص آنتی‌اکسیدانی زعفران [۷۶] نسبت داد.

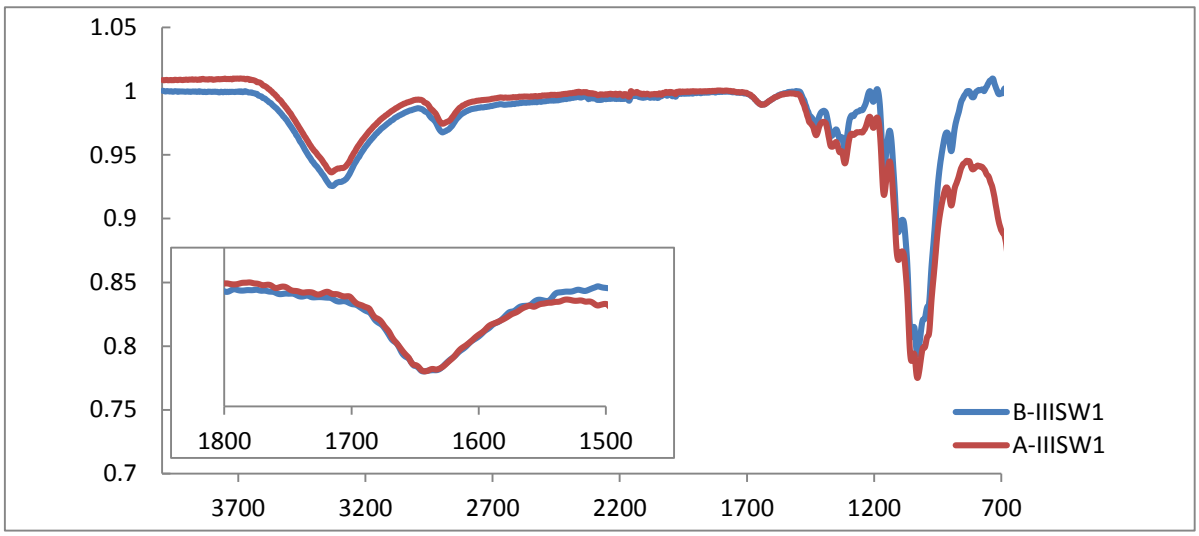
شکل ۱۰ نتایج مقایسه ای طیف‌سنجی FT-IR پس از پیرسازی در دستورالعمل‌های مختلف زعفران را نشان می‌دهد. مقایسه این طیف‌ها نشان می‌دهد که تفاوت خاصی در میزان اکسایش مشاهده نشده، بنابراین روش‌های مختلف رنگرزی هم تأثیر چندانی بر روی تخریب کاغذ نداشته‌اند.



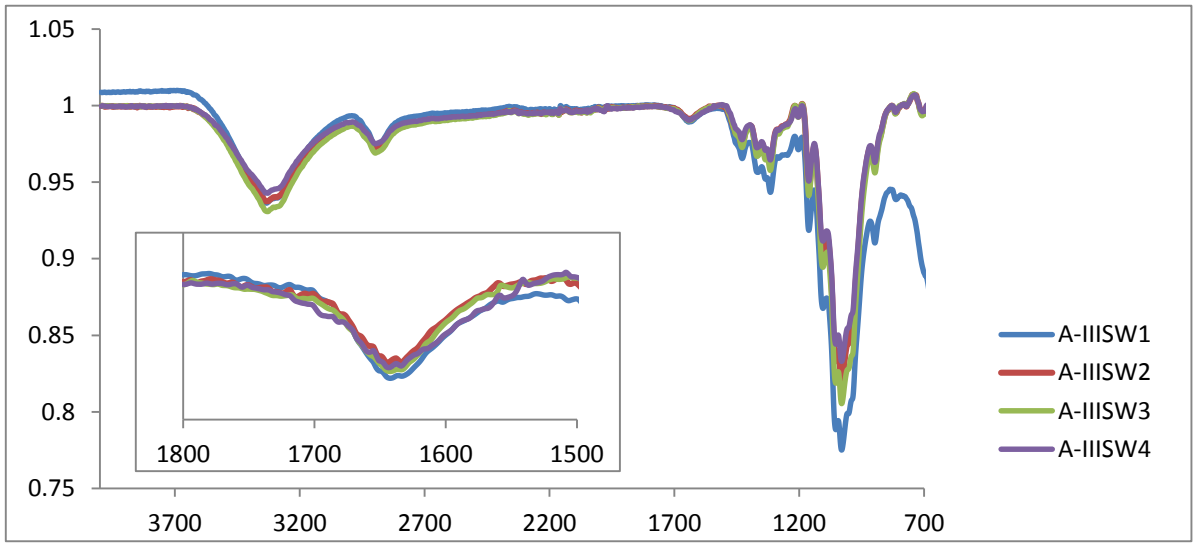
شکل ۷: طیف FT-IR زعفران (IRUG Filename: IOD00073) [۷۵]



شکل ۸: FT-IR کاغذ واتمن رنگرزی شده با تمام دستورالعمل‌های مختلف زعفران قبل از پیرسازی.



شکل ۹: مقایسه طیف FT-IR نمونه رنگرزی شده با زعفران در دستورالعمل ۱ (SW_1) قبل و بعد از پیرسازی.



شکل ۱۰: مقایسه FTIR کاغذ واتمن رنگرزی شده با تمام دستورالعمل‌های زعفران پس از پیرسازی.

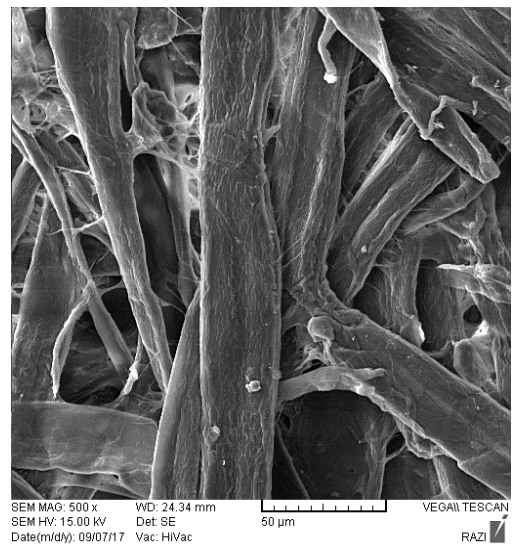
۳ـ۳ـ بررسی ریخت‌شناسی نمونه‌ها با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

هنگامی که الیاف طبیعی خیس می‌شوند آب به مناطق بی‌نظم آنها نفوذ می‌کند و موجب تورم الیاف می‌شود. در این حالت رنگ می‌تواند به این فضاها نفوذ کند. اگر رنگ خیلی سریع در سطح الیاف قرار گیرد نتیجه رنگرزی غیریکنواخت و بی‌دوام خواهد بود. رنگرزی در مدت زمان مناسب، سبب می‌شود که مولکول‌های رنگ آرام‌تر و به عمق بیشتر نفوذ کنند و واحدهای بزرگ‌تر رنگ نیز می‌توانند در فضاهای درونی فیبریل‌ها نفوذ کنند. پس از نفوذ رنگ به فیبریل‌ها، از طریق برهم کنش رنگ با الیاف، رنگ‌ها درون الیاف تثبیت می‌گردند. اما اگر زمان رنگرزی طولانی شود ممکن است به الیاف صدمه وارد شود [۶۴]. در مقایسه تصاویر با بزرگ‌نمایی ۵۰۰ برابر کاغذ III رنگرزی نشده و شده با زعفران قبل از پیرسازی، مشاهده می‌شود که ماده رنگزای گیاه مورد مطالعه باعث مشخص‌تر شدن پونکتواسیون‌ها[۱] در الیاف شده است. اما عملیات رنگرزی، تغییری در میزان

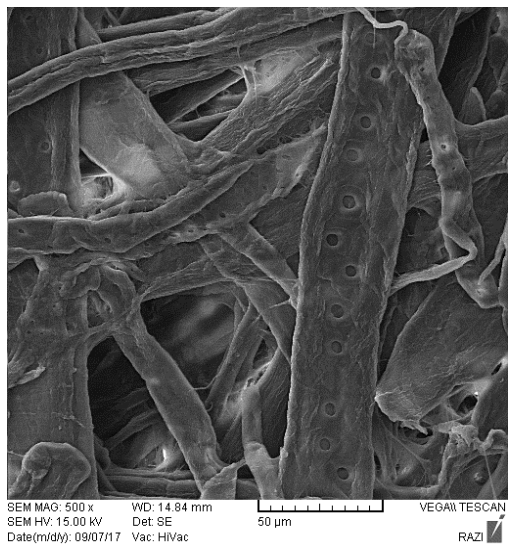
۱- سوراخ‌های ریزی بر روی الیاف می باشند تا آب و مواد غذایی را از یک لیف به لیف دیگر منتقل نمایند.

درهم‌تنیدگی و چروکیدگی سطح الیاف در دو نمونه فوق ایجاد نکرده است. این مسئله با نتایج بدست آمده از طیف‌سنجی FT-IR هم‌خوانی دارد.

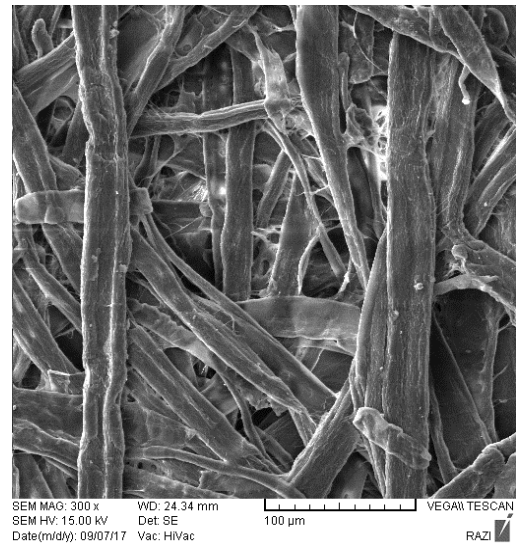
در SEM کاغذ III رنگرزی نشده با بزرگنمایی ۳۰۰ برابر پونکتواسیون‌ها تا حدی قابل مشاهده می‌باشد. تصاویر SEM نمونه رنگرزی نشده قبل و بعد از پیرسازی مورد مطالعه قرار گرفتند. تصاویر نشان می‌دهد الیاف نمونه مذکور بعد از پیرسازی ناهموارتر و دارای چروکیدگی بیشتری است. پونکتواسیون‌ها واضح‌تر اما در لبه‌های آن تخریبی مشاهده نمی‌شود. بنابراین می‌توان گفت در نمونه پیرسازی شده میزان شکستگی بیشتری در الیاف دیده می‌شود که نشان‌دهنده تخریب الیاف پس از پیرسازی است. این موضوع در نتایج طیف‌سنجی FT-IR نیز مشاهده شده است.

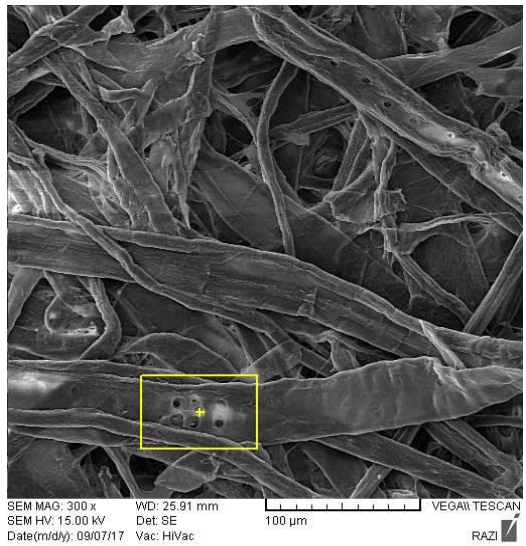


شکل ۱۱: SEM کاغذ III (واتمن- شاهد) رنگ نشده با بزرگنمایی ۵۰۰ برابر.

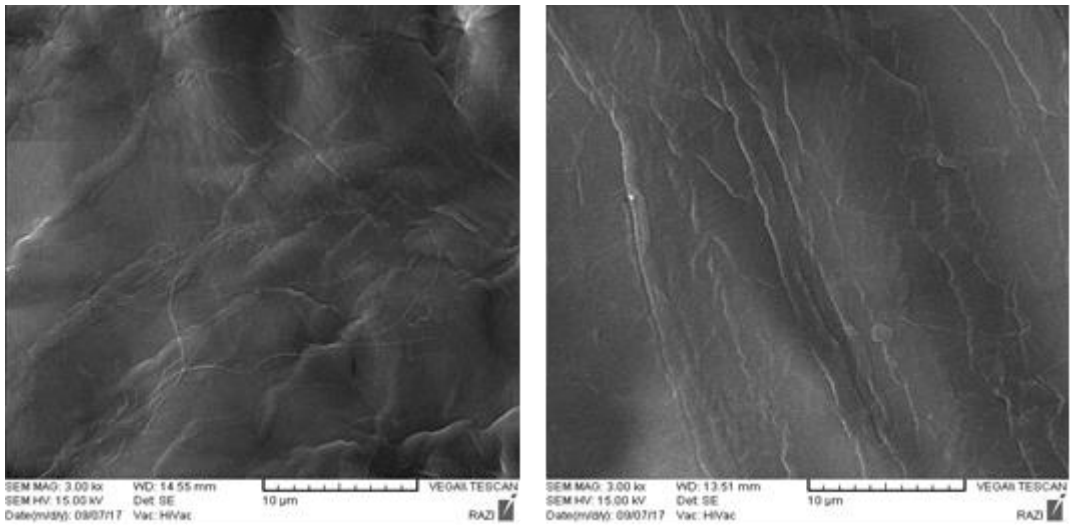


شکل ۱۲: SEM کاغذ III (واتمن) رنگ شده با زعفران بزرگنمایی ۵۰۰ برابر.





شکل ۱۳: SEM کاغذ III (واتمن) با بزرگنمایی ۳۰۰ برابر، راست: قبل از پیرسازی و چپ: بعد از پیرسازی.

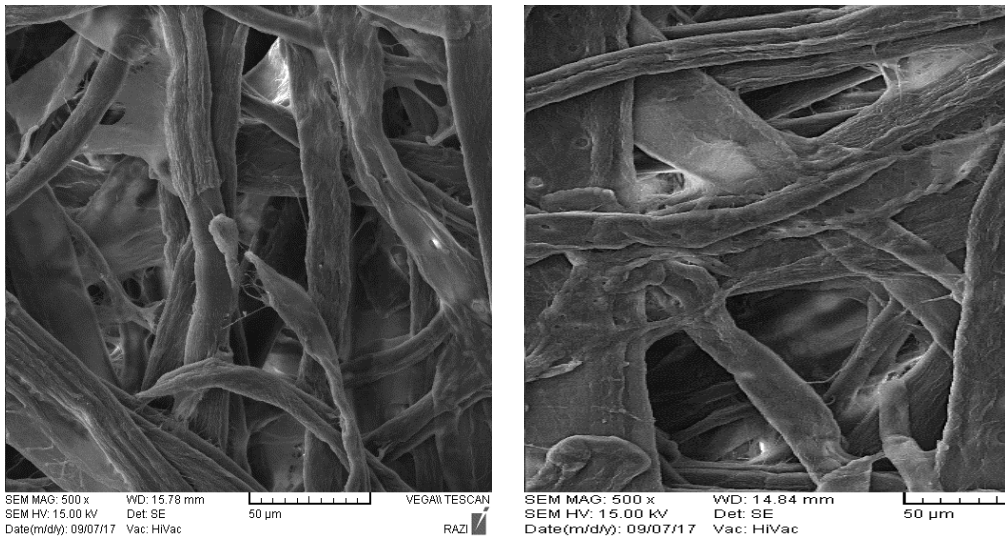


شکل ۱۴: SEM کاغذ III (واتمن) با بزرگنمایی ۳۰۰۰ برابر، راست: قبل از پیرسازی و چپ: بعد از پیرسازی.

در تصاویر SEM نمونه کاغذ واتمن رنگ شده با زعفران قبل و بعد از پیرسازی، تغییرات محسوسی بر روی ریخت الیاف قابل مشاهده نمی‌باشد.

۳ـ۴ـ بررسی تغییرات اسیدی بودن نمونه‌ها (pH)

در کاغذهای پایدار، هیدرولیز بلوره شده اسید سلولز، اغلب به عنوان مهم‌ترین علت تخریب محصولات کاغذی به شمار می‌رود، بنابراین سنجش میزان اسیدی بودن یک کاغذ، اولین و ساده‌ترین راه بررسی تخریب شیمیایی است و می‌تواند کمک بزرگی در پایداری آن باشد [۷، ۷۷]. یک روش ساده که غالباً در آزمایشگاه‌های حفاظت و مرمت، برای تعیین اسیدی بودن کاغذ مورد استفاده قرار می‌گیرد؛ اندازه‌گیری سطح نمونه با استفاده از یک الکترود سرتخت بر اساس استاندارد TAPPI T529 om-04 [۶۲] می‌باشد. از مزایای این روش تکرارپذیری، دقت بالا، غیرتخریبی بودن و سهولت در انجام کار است که معمولاً در مجموعه‌های آرشیوی و کتابخانه‌ای از آن استفاده می‌شود. یادآوری می‌گردد اعداد جدول ۳، میانگین اندازه‌گیری میزان اسیدی بودن سه نقطه مختلف از نمونه‌ها می‌باشد.



شکل ۱۵: SEM کاغذ واتمن رنگ شده با زعفران (IIISW1) با بزرگ‌نمایی ۵۰۰ برابر، راست: قبل از پیرسازی و چپ: بعد از پیرسازی.

جدول۴: میزان اسیدی بودن نمونه‌های رنگ شده با زعفران قبل و بعد از پیرسازی.

نوع کاغذ	pH_1	pH_2	Δ pH
I	۶	۵,۴۲	-۰,۵۸
II	۷,۰۹	۶,۲۱	-۰,۸۸
III	۶,۰۱	۵,۸۲	-۰,۱۹
ISW_1	۵,۵۴	۵,۴۵	-۰,۰۹
$IISW_1$	۶,۶۱	۵,۶۷	-۰,۹۴
$IIISW_1$	۵,۴۷	۴,۸۸	-۰,۵۹
ISW_2	۴,۴۵	۴,۲۲	-۰,۲۳
$IISW_2$	۴,۵۵	۴,۶۷	۰,۱۲
$IIISW_2$	۴,۱۸	۴,۶	۰,۴۲
ISW_3	۴,۲۵	۳,۸۵	-۰,۴
$IISW_3$	۴,۱۶	۴,۱۸	۰,۰۲
$IIISW_3$	۴,۰۷	۴,۱۱	۰,۰۴
ISW_4	۶,۲۸	۵,۷	-۰,۵۸
$IISW_4$	۶,۶۹	۶,۴۹	-۰,۲
$IIISW_4$	۶,۰۴	۶,۰۲	-۰,۰۲

با توجه به نتایج جدول ۴، مشاهده می‌شود قبل از پیرسازی، کاغذ رنگرزی نشده I نسبت به کاغذ رنگرزی نشده II، اسیدی‌تر است؛ این موضوع با مواد تشکیل‌دهنده دو کاغذ (کاغذ II، از ۱۰۰٪ *Kozo* و کاغذ I از ۷۰٪ *Thai Kozo* و ۳۰٪ خمیر سولفیت) در ارتباط مستقیم می‌باشد. به‌طور معمول الیاف *Kozo* محتوی مقادیر بسیار کمی لیگنین است، بنابراین به صورت ذاتی خاصیت اسیدی کمی دارد [۷۸].

دامنه pH محلول‌های آبی زعفران به دلیل خاصیت بافری بین ۵,۵ تا ۸,۵ می‌باشد [۷۶]. بنابراین قبل از پیرسازی میزان pH کاغذهای رنگرزی شده با زعفران در دستورالعمل‌های SW_1 و SW_4، با تغییرات جزئی همراه است. اما کاغذهای رنگرزی شده با دستورالعمل‌های SW_2 و SW_3، به دلیل استفاده از زاج سفید به صورت پیش دندانه و دندانه زدن هم‌زمان در عملیات رنگرزی، نسبت به کاغذهایی که در رنگرزی آنها از دندانه استفاده نشده (SW_1 و SW_4)، اسیدی‌تر می‌باشند. این موضوع مربوط به ترکیب شیمیایی دندانه مورد استفاده ($KAl(SO_4)_2 .12H_2O$) می‌باشد که به دلیل دارا بودن یون سولفات، سبب اسیدی شدن کاغذ می‌گردد.

آزمون اندازه‌گیری‌های تکراری نشان داد بین اسیدیته قبل و بعد از پیرسازی در نمونه کاغذهای شاهد تفاوتی وجود نداشت. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت، صرف فرآیند پیرسازی تأثیر معنی‌داری بر تغییر اسیدی بودن هیچ یک از انواع کاغذهای رنگ نشده نداشته است (P=۰,۳۵۳).

در جدول ۵ مقادیر تفاضل اسیدی بودن قبل و بعد از پیرسازی هر یک از کاغذهای شاهد و میانگین اسیدی بودن برای سه نوع کاغذ شاهد I، II و III آورده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود انحراف معیار این تفاضل برای هر یک از گروه کاغذهای شاهد قابل محاسبه نیست، زیرا در گروه هر نوع کاغذ، فقط یک نمونه وجود دارد. بنابراین اگر خواسته ما، بررسی اثر «نوع کاغذ» بر تغییرات اسیدی بودن طی فرآیند پیرسازی باشد، باید در هر گروه کاغذ، تعداد بیشتری نمونه وجود داشته باشد. با توجه به این که تغییر اسیدی بودن در کاغذهای رنگرزی نشده معنی‌دار نمی‌باشد، نیازی به تعدیل اثر پیرسازی در آزمون‌های بعدی نیست. از آنجایی که تغییرات در اسیدی بودن قبل و بعد پیرسازی در کل نمونه‌های شاهد معنی‌دار نبوده است، می‌توان نتیجه گرفت، تغییرات اسیدیته مشاهده شده در نمونه‌های رنگرزی شده منتسب به رنگ و دستورالعمل‌های مورد استفاده برای رنگرزی است و به فرآیند پیرسازی ارتباطی ندارد.

آزمون اندازه‌گیری‌های تکراری جهت مقایسه اسیدیته قبل و بعد از رنگرزی در کاغذهای رنگرزی شده، نشان‌دهنده آن است که اسیدی بودن قبل و بعد از رنگرزی به صورت معنی‌داری متفاوت است (P=۰,۰۲۷)، به عبارتی دیگر فرآیند رنگرزی به صورت معنی‌داری باعث تغییر اسیدی بودن کاغذها شده است.

همچنین آزمون Post Hoc که برای بررسی اثر نوع کاغذ انجام گردید، نشان داد که اندازه تغییر اسیدی بودن قبل و بعد از رنگرزی به نوع کاغذ بستگی نداشته، لذا تفاوت معنی‌داری مشاهده نگردید

(P=۰,۱۸). البته باید توجه داشت توان آماری این آزمون‌ها به دلیل تعداد خوانده کم از نمونه‌ها، پایین است. بنابراین ممکن است در واقعیت نوع کاغذ با تغییر اسیدی بودن در ارتباط باشد و در تکرار مطالعه با حجم نمونه کافی چنین رابطه‌ای مشاهده شود. باید توجه شود عدم معنی‌داری آماری لزوماً به معنی عدم معنی‌داری تکنیکال نیست. در این راستا تکرار بررسی با تعداد خوانده کافی از هر نمونه پیشنهاد می‌گردد.

۳ـ۵ـ بررسی تغییرات مقاومت کششی نمونه‌ها (TS)

یکی از مشخصه‌هایی که در کاغذ پس از پیرسازی دچار تغییر می‌شود، مقاومت کششی است که در ارزیابی کلی می‌تواند حائز اهمیت باشد. میزان تغییرات مقاومت کششی نمونه‌ها قبل و بعد از پیرسازی بر اساس استاندارد ملی به شماره ۸۲۷۳ [۶۳] اندازه‌گیری گردید. مقادیر در جدول ۶ نشان داده شده است.

جدول ۵: مقادیر تفاضل اسیدی بودن قبل و بعد از پیرسازی هر یک از کاغذهای رنگرزی نشده.

تعداد خوانده‌ها	انحراف معیار[1]	Δ pH	نوع کاغذ
۱	-	-۰,۵۸	I
۱	-	-۰,۸۸	II
۱	-	-۰,۱۹	III
۳	۰,۹۱۷۶۸	-	-

1- Standard Deviation

جدول ۶: میزان مقاومت کششی نمونه‌های رنگ نشده و رنگ‌شده با زعفران قبل و بعد از پیرسازی.

نوع کاغذ	TS_1[1]	TS_2[2]
I	۲,۳	۰,۸۱
II	۲,۹۲	۱,۴
III	۱,۹۷	۰,۷۸
ISW_1	۲,۰۵	۰,۸۹
$IISW_1$	۲	۱,۲۱
$IIISW_1$	۱,۲۸	۰,۵۵
ISW_2	۱,۹	۰,۸۲
$IISW_2$	۲,۴۵	-
$IIISW_2$	۱,۹۴	۰,۷۹
ISW_3	۳,۴۲	۰,۸۱
$IISW_3$	۲,۶۷	۱,۲
$IIISW_3$	۱,۱۵	۰,۸
ISW_4	۴,۲۵	-
$IISW_4$	۲,۲۵	۱
$IIISW_4$	۱,۳۴	۰,۹۱

2- Tensile Strengh before exposure
3- Tensile Strengh after exposure

۳ـ۵ـ۱ـ مقایسه تغییرات کلی مقاومت کششی قبل و بعد از پیرسازی بین گروه کاغذها

براساس نتیجه آزمون اندازه‌گیری تکراری، تغییرات مقاومت کششی در نمونه‌های شاهد معنی‌دار نبود (P=۰,۰۶۲). همین آزمون نشان داد نوع کاغذ در میزان تغییرات مقاومت کششی طی فرآیند پیرسازی مؤثر بوده است (P=۰,۰۰۱). مقادیر میانگین و انحراف معیار تغییرات مقاومت کششی کاغذ طی فرآیند پیرسازی به تفکیک انواع کاغذ (جهت استفاده در رتبه‌دهی به کاغذها) به شرح زیر می‌باشد. همان‌طور که مشاهده می‌شود عملکرد کاغذ I و II به یکدیگر نزدیک است.

جدول ۷: مقادیر میانگین و انحراف معیار تغییرات مقاومت کششی کاغذ طی فرآیند پیرسازی به تفکیک انواع کاغذ.

نوع کاغذ	میانگین	انحراف معیار	تعداد خوانده
I	۱,۲۶۰۰	۰,۶۵۷۷۴	۹
II	۱,۰۷۸۷	۰,۲۷۵۲۴	۸
III	۰,۸۳۰۰	۰,۵۲۹۷۰	۱۰
مجموع	۱,۰۴۷۰	۰,۵۳۳۶۳	۲۷

براساس نتایج آزمون Post Hoc، مقایسه‌های جفتی نشان داد، تفاوت مقاومت کششی در کاغذ III با I و III با II از نظر آماری معنی‌دار است (P=۰,۰۰۱). اما تفاوت بین کاغذ شماره I وII معنی‌دار نیست (P=۰,۹۳۶) و این دو کاغذ از لحاظ تغییرات مقاومت کششی عملکرد مشابهی دارند.

۳ـ۵ـ۲ـ بررسی تغییرات مقاومت کششی قبل و بعد از پیرسازی به تفکیک انواع کاغذ

به طور کلی تغییر میزان مقاومت کششی قبل از پیرسازی نسبت به شاهد تفاوت معنی‌داری نداشته است. اما بعد از پیرسازی نسبت به قبل از آن، در هر سه نوع کاغذ I، II و III صرف نظر از نوع رنگرزی، کاهش یافته و از نظر آماری با P=۰,۰۰۱ معنی‌دار است.

۴ـ نتیجه‌گیری

زعفران بر اساس ساختار شیمیایی، جز گروه مواد رنگزای کاراتونوئیدی می‌باشد. این گیاه فام‌هایی از زرد تا نارنجی ایجاد می‌کند. با توجه به دستورالعمل‌های به دست آمده از متون تاریخی روش عصاره‌گیری از زعفران، روش آبی (محلول در آب) و در فرآیند رنگرزی کاغذ، از سه روش رنگرزی مستقیم، پیش دندانه و دندانه زدن هم‌زمان استفاده شده است. درصد فراوانی دستورالعمل‌ها، برای رنگرزی مستقیم ۷۱,۴۳٪، رنگرزی پیش دندانه ۲۱,۴۳٪، رنگرزی دندانه‌زدن هم‌زمان ۷,۱۴٪ می‌باشد.

ازآنجایی که مواد رنگزای طبیعی در گستره وسیعی از آثار موزه‌ای از قبیل نقاشی‌ها، منسوجات، آثار مکتوب و غیره مورد استفاده هستند. چنین موادی باید مقاومت قابل قبولی در مقابل نور داشته باشند. به همین علت آزمایش‌های مختلفی برای میزان تأثیر زعفران بر روی سه نمونه کاغذ انتخاب شده انجام گردید. درآزمایشات انجام شده بر روی نمونه‌های رنگ شده بر اساس دستورالعمل‌های مختلف رنگرزی موجود در نسخ خطی، نتایج زیر از بررسی ثبات رنگی، اکسایش سلولز با استفاده از طیف‌سنجی FT-IR، میزان تغییرات اسیدیته، تغییرات در مقاومت کششی و ریخت‌شناسی الیاف نمونه‌ها قبل و بعد از پیرسازی نوری به دست آمده است:

رنگ اولیه نمونه کاغذ رنگرزی نشده I نسبت به دوکاغذ رنگرزی نشده II و III، دارای زردی و قرمزی بیشتری است. دلیل این موضوع می‌تواند استفاده از لایه‌های مختلف پوسته ساقه *Kozo* (لایه بیرونی - سیاه رنگ، لایه میانی – سبز رنگ، لایه داخلی- سفیدرنگ) در تولید کاغذ I باشد.

بعد از پیرسازی، تخریب فتوشیمیایی کاغذهای رنگرزی نشده I و II نسبت به کاغذ III بیشتر است، تفاوت در نتایج رنگ‌سنجی کاغذ I و II را می‌توان به مواد متشکله دو کاغذ و فرآیند ساخت آنها نسبت داد. در مقایسه کاغذ III (کاغذ واتمن) با دو کاغذ دیگر، تغییرات اختلاف رنگ به نسبت کمتری (کمترین ΔE) دیده می‌شود که مربوط به خلوص کاغذ واتمن (۹۸٪ سلولز خالص) می‌باشد. افزایش باند جذبی $1675\ cm^{-1}$ گروه کربونیل در طیف FT-IR این نمونه، نشان‌دهنده تخریب سلولز در اثر پیرسازی است که با بررسی ریخت الیاف، این موضوع تائید گردید.

در فرآیند رنگرزی با روش پیش‌دندانه و دندانه زدن هم‌زمان (SW_2 و SW_3)، رنگی مشابه و نسبت به روش مستقیم (SW_1)، زردی تقریباً برابر اما قرمزی کمتری مشاهده می‌شود. اما در کاغذ رنگرزی شده با روش قراردادی SW_4 (بدون دندانه) به دلیل اینکه غلظت زعفران زیادتر بوده، شدت رنگ زرد بیشتری دیده می‌شود و کاغذ پررنگ‌تر شده است.

پس از پیرسازی نمونه‌های رنگرزی شده، در نمونه کاغذ I رنگرزی شده با دستورالعمل‌های تاریخی، رنگ نمونه پیش‌دندانه ناپایدارتر از رنگ نمونه بدون دندانه بوده است و روش SW_3 (دندانه زدن هم‌زمان) نسبت به روش پیش‌دندانه، رنگ پایدارتری را به ما می‌دهد. به‌طوری که در کاغذ I، اختلاف کل رنگ به ترتیب در روش SW_1، SW_3 و SW_2 افزایش یافته است. بنابراین رنگرزی مستقیم یا بدون دندانه برای این نوع کاغذ روش مناسب‌تری است. مقایسه کاغذهای II و III رنگرزی شده با دستورالعمل بدون دندانه و دندانه زدن هم‌زمان؛ پس از پیرسازی، نتایجی نزدیک به کاغذ I را نشان داد؛ با این تفاوت که کاغذ I در رنگرزی پیش دندانه نسبت به کاغذ II دچار تغییرات بیشتری شد. دلیل این امر را می‌توان به روش ساخت (استفاده از سود غلیظ) و مواد متشکله (خمیر سولفیت) کاغذ I مرتبط دانست.

طیف FT-IR تمام دستورالعمل‌های مختلف زعفران قبل و بعد از پیرسازی، سبب اکسایش در کاغذ نشده است بنابراین زعفران تاثیر مخربی بر روی کاغذ نداشته و دلیل آن را می‌توان به خواص

آنتی‌اکسیدانی زعفران نسبت داد. این نتایج در بررسی ریخت الیاف توسط دستگاه SEM تائید گردید.

دامنه pH محلول‌های آبی زعفران به دلیل خاصیت بافری بین ۵,۵ تا ۸,۵ می‌باشد. بنابراین قبل از پیرسازی میزان pH کاغذهای رنگرزی شده با زعفران در دستورالعمل‌های SW_1 و SW_4، با تغییرات جزئی همراه است. اما کاغذهای رنگرزی شده با دستورالعمل‌های SW_2 و SW_3، به دلیل استفاده از زاج سفید به صورت پیش‌دندانه و دندانه هم‌زمان در عملیات رنگرزی، نسبت به کاغذهایی که در رنگرزی آنها از دندانه استفاده نشده (دستورالعمل‌های SW_1 و SW_4)، اسیدی‌تر می‌باشند. این موضوع مربوط به ترکیب شیمیایی دندانه مورد استفاده ($KAl(SO_4)_2.12H_2O$) می‌باشد که به دلیل دارا بودن یون سولفات، سبب اسیدی شدن کاغذ می‌گردد. تغییرات در اسیدی شدن قبل و بعد پیرسازی در کل نمونه‌های رنگرزی نشده معنی‌دار نبوده است، می‌توان نتیجه گرفت، تغییرات اسیدی بودن مشاهده شده در نمونه‌های رنگرزی شده منتسب به رنگ و دستورالعمل‌های مورد استفاده برای رنگرزی است و به فرآیند پیرسازی ارتباطی ندارد.

درکاغذ I و II تغییرات مقاومت کششی بیشتر از III می‌باشد به طوری که طبق یافته‌های حاصله، رنگرزی روی این عامل تأثیری نداشته است. با این وجود پس از پیرسازی، مقاومت کششی در هر سه نوع کاغذ، صرف‌نظر از نوع رنگرزی کاهش یافته است که به این ترتیب نمی‌توان اولویتی برای نوع کاغذ مورد استفاده عنوان نمود.

۵ـ مراجع

به عنوان ضایعات برای رنگرزی الیاف پشمی و بررسی ثبات‌های رنگی، *نشریه علمی پژوهشی پژوهش‌های زعفران*. (۱۳۹۲)، ۱۴۳-۱۳۶.

۱۴.ح. بارانی، ز. جمشید دوست ملکوتی، س. رفیعی، بهینه‌سازی شرائط رنگرزی الیاف پشمی با گلبرگ زعفران جهت کسب شید آبی. *نشریه علمی علوم و فناوری رنگ*. (۱۳۹۵)۱۰، ۲۶۶- ۲۵۹.

۱۵.س. محی‌الدین بناب، کاغذ، تاریخچه، نگهداری آن. انتشارات آموت، تهران. ۱۳۸۹.

۱۶.م. برکشلی، اثرات میکروبی حنا در رنگرزی سنتی کاغذهای تاریخی. *نشریه هنر نامه*. (۱۳۷۸)۳.

۱۷.ع. ابراهیمی جعفری، اوراقی از تاریخ صحافی و نسخه‌نویسی از دوره قاجار، *نشریه نامه بهارستان*. (۱۳۸۴)۱۱، ۲۹۶-۲۸۵.

۱۸. رساله در بیان طریقه ساختن مرکب الوان و کاغذهای الوان. نسخه خطی به شماره ثبت ۲۸۷۰، مرکز اسناد، کتابخانه و موزه ملی ملک. ۱۰ ه.ق.

۱۹.ن. مایل هروی، کتاب‌آرایی در تمدن اسلامی- مجموعه رسائل در زمینه خوشنویسی، مرکب‌سازی، کاغذگری، تذهیب و تجلید به انضمام فرهنگ واژگان نظام کتاب‌آرایی. انتشارات آستان قدس رضوی، مشهد. ۱۳۷۲.

۲۰.پ. اذکایی، رساله خط در بیان کاغذ و رنگ‌های الوان و نگاره‌ها و ترکیب مرکب و قلم و خط اوهل. *نشریه هنر و مردم*. (۱۳۴۸)۸۵، ۵۷ - ۵۱.

۲۱.م. برکشلی، رنگ سبز زنگار و مراحل تخریب آن در مکتوبات مذهب، *نشریه علمی ترویجی اثر*. (۱۳۷۶)۲۸، ۱۵۵ – ۱۴۸.

۲۲.گ. ا. شریفی، گ. ل. شریفی، بررسی تداوم استفاده از زعفران در هنر کتاب آرایی ایران. *نشریه علمی پژوهشی نگره*. (۱۳۹۲) ۲۸، ۱۳-۵.

۲۳.ع. نوشاهی، بیاض خوشبویی- در شرح اسباب و لوازم فرهنگ و تمدن شبه قاره در دوره تیموریان. نشریه نامه بهارستان. (۱۳۸۰)۴، ۸۶-۷۹.

۲۴.ع. صیرفی، گلزار صفا. فیلم نسخه خطی به شماره ۳۶۳۷/۳، کتابخانه مرکزی دانشگاه تهران. ۹۵۰ ه.ق.

۲۵.م. ت. دانش‌پژوه، گلزار صفا، صیرفی. *نشریه هنر و مردم*. (۱۳۴۹)۹۳، ۴۲-۳۰.

۲۶.م. چترایی، متنی از روزگار صفویان درباره هنرها و صنایع گوناگون، *نشریه پیام*

۱. ن. اکتایی، هنر رنگرزی با گیاهان. انتشارات دفتر نشر خودکفایی، تهران. ۱۳۶۳.

2. T. Bechtold, R. Mussak, Handbook of natural colorant, willey. 2009

۳. و. افشار، فرآیند و روش‌های رنگرزی الیاف با مواد طبیعی. انتشارات دانشگاه هنر تهران، تهران. ۱۳۸۰.

۴. ف. طالب‌پور، م. ویسیان، رنگرزی نخ خامه پشمی با گل زعفران- بررسی تأثیر دندانه و اسید. *نشریه علمی پژوهشی گلجام*. (۱۳۹۳) ۲۵، ۴۵-۲۹.

۵. ا. جاویدتاش، روش رنگرزی با گیاهان و تعیین ثبات ۷۲۴ رنگ گیاهی. انتشارات مؤسسه تحقیقات جنگل‌ها و مراتع، تهران. ۱۳۷۴.

6. P. Knipe, K. Eremin, M. Walton, A. Babini, G. Rayner, Materials and techniques of islamic manuscripts. *Heritage Sci.* 6 (2018), 1-40.

۷. ز. سلطانی، ح. فرهمند بروجنی، ع. عابد اصفهانی، بررسی تأثیر افزودنی عسل بر روی مرکب سنتی ایرانی، *نشریه علمی علوم و فناوری رنگ*، (۱۳۹۵)۱۰، ۵۴- ۴۳.

8. M. Barkeshli, Material tecnology and science in persian manuscripts. *Manuscr. Cult.* 8(2015), 187-214.

۹. گ. ا. شریفی، م. مکاری، م. کامیار، بکارگیری رنگ زعفران در تزئین صفحات نسخه‌های قرآنی. *دو فصلنامه علمی- پژوهشی مطالعات هنر اسلامی*. (۱۳۹۲)۱۸، ۲۴- ۷.

۱۰.گ. ا. شریفی، گ. شریفی، یک گیاه دارویی از زاویه دیگر: کاربرد زعفران در هنر کتاب‌آرایی، *اولین همایش ملی گیاهان دارویی و کشاورزی پایدار*، دانشگاه شهید مفتح، همدان، ایران، ۱۳۹۲.

۱۱.ه. حمیدیان، ض. محمدی، شیمی و تکنولوژی رنگ. انتشارات دانشگاه پیام نور، ۱۳۹۰.

۱۲.م. خان احمدی، ر. حاجی آقایی، س. قاسمی، ش. آخوندزاده، ن. آشوری، ح. نقدی آبادی، مروری بر خواص گیاهان دارویی. *نشریه علمی پژوهشی گیاهان دارویی*. (۱۳۹۲)۵۲، ۱-۲۵.

۱۳.ق. باقرزاده، ر. حسین‌آبادی، ز. عرب‌پور، بهره‌گیری از گلبرگ و پرچم زعفران

نسخ خطی بر اساس دستورالعمل‌های متون تاریخی،- مطالعه موردی: مطالعه خواص ضد قارچی و ثبات رنگی زعفران، معصفر، زردچوبه در برابر نور. پایان‌نامه کارشناسی ارشد مرمت اشیاء تاریخی و فرهنگی، دانشگاه هنر تهران، ۱۳۹۶.

۴۸.ناشناس. چواهرالصنایع. نسخه خطی به شماره ثبت IRN-۰۰۳-۰۶۲۱، کتابخانه حائری، قم. ۱۰۰۸ ه.ق.

۴۹.ع. آل داود، رنگ‌آمیزی کاغذ و مرکب‌سازی برگرفته از کتاب جواهرالصنایع، *نشریه نامه بهارستان*، (۱۳۸۹)۱۶، ۳۶-۲۷.

۵۰.ا. گلچین معانی، توضیحی درباره رساله خط، *نشریه هنر و مردم*، (۱۳۴۹)۹۰، ۴۲ -۳۰.

51. M. Mizumura, T. Kubo, T. Moriki, Japanese paper: History, development and use in Western paper conservation, (2015), East Asian Materials and Techniques in Western Conservation. Proceedings from the International Conference of the Icon Book & Paper Group, London 8–10 April.
52. Whatman Price Catalog, (2015), www.whatman.com accessed online Nov. 2017.
53. http://1001boom.co, accessed online Sep. 2017.
54. A Larson-Juhl Company, Conservation By Design Catalogue,Vol 2.

۵۵.م. منظورالاجداد، ر. ربیعی، مفاهیم نظری و کاربردی ساخت کاغذ و قرآیند چاپ. خانه کتاب، تهران، ایران، ۱۳۹۰.

56. Accelerated Light Aging of Printing and Writing Paper- Xenon-Arc Exposure Apparatus. ASTM,(2003), D6789-02.
57. Standard Test Methods for Lightfastness of Colorants Used in Artist' Materials, ASTM, (2003), D 4303-03

۵۸.نساجی- آزمون‌های ثبات رنگ- ثبات رنگ در برابر نور مصنوعی- لامپ زنون برای آزمون رنگ‌پریدگی. استاندارد ملی ایران، (۱۳۹۳)، ISIRI ۴۰۴۸.

۵۹.کاغذهای حساس به حرارت- ویژگی‌های آزمون. استاندارد ملی ایران، (۱۳۹۴)، ISIRI ۲۰۲۸۳.

۶۰.ثبات رنگ کالاهای نساجی- اصول کلی برای اندازه‌گیری رنگ سطح- روش آزمون، استاندارد ملی ایران، (۱۳۸۱)، ISIRI ۵۹۳۶.

۶۱.ب. استوارت، روش‌های تجزیه‌ای مواد در مرمت و حفاظت آثار تاریخی. ترجمه م. باقرزاده کثیری، انتشارات دانشگاه هنر اسلامی تبریز، تبریز. ۱۳۹۳.

62. Surface pH measurement of paper, TAPPI, (2004), T529 om-04. http://www.Tappi.org, accessed online April 2018.

۶۳.کاغذ و مقوا- اندازه‌گیری ویژگی‌های کششی قسمت دوم: ازدیاد طول با سرعت ثابت- روش آزمون، استاندارد ملی ایران، (۱۳۸۴)، ISIRI ۸۲۷۳.

۶۴.ف. افتخار، نقش رنگ‌ها و مواد واسطه در فرسودگی قالی‌های قدیمی. پایان‌نامه کارشناسی ارشد مرمت اشیاء تاریخی و فرهنگی، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران، ۱۳۷۷.

65. E. Mert, A Comparative Study on Chemical Charaterization of Different Ink Ingredients Used in Anccient Ornamented Manuscripts, Master of Sience in Archaeometry Department, Middl East Tecchnical University, 2008.

۶۶.ز. مشکی، شناسایی اشیاء رنگی ترکیبی در تصویر. پایان نامه کارشناسی، دانشگاه پیام نور مشهد، ۱۳۸۹.

۶۷.م. آزادی بویاغچی، م. خواجه محمودی، ع. عابد اصفهانی، بررسی مکانیسم واکنش تخریبی اکسیداسیون در کاغذهای تاریخی. *دو فصلنامه تخصصی دانش مرمت و میراث فرهنگی*. (۱۳۹۵)۷، ۵۶-۴۹.

۶۸.ا. مقبل اصفهانی، شناخت و ساخت ماغذهای دست‌ساز، بنیاد پژوهش‌های *بهارستان*، (۱۳۹۰)۱۲، ۳۰۶-۳۱۸.

۲۷.ح. ر. قلیچ خانی، رسالاتی در خوشنویسی و هنرهای وابسته. انتشارات روزنه، تهران. ۱۳۷۳.

۲۸.ع. ا. دهخدا، لغت‌نامه دهخدا. تدوین م. معین، ج. شهیدی، انتشارات دانشگاه تهران، تهران. ۱۳۷۷.

۲۹.م. برکشلی، زعفران عامل ثبات سبز زنگار در نگاره‌های ایرانی، *نشریه علمی پژوهشی آیینه میراث*، (۱۳۸۴)۲۸، ۲۱۶-۱۸۵.

30. M. Barkeshli, Historical & scientific analysis on sizing materials used in Iranian manuscripts & miniature paintings. *The book & paper group annual*. 22 (2001), 9-16.
31. M. Barkeshli, Historical and scientific analysis of Iranian illuminated manuscripts and miniature paintings, (2008), 74-88.
32. M. Barkeshli, Report of title historical & scientific analysis of material used in Islamic manuscript according persian historical treatises, *TIMA Grant Project 2007-2008*,(2009)
33. M. Barkeshli, Historical persian recipes for paper dyes. *Resturator* 37, 1 (2016), 49-89.
34. H. Ebeid, J. Brown, Y. Holt, and B. Singer, A study of dyed endpaper during islamic mediaeval time in Egypt: purpose, materials and techniques , Paper Conservation: Decisions & Compromises ICOM-CC Graphic Document Working Group-Interim Meeting, Vienna, Austrian National Library,(2013), 62.
35. R. Blanc,R., T. Espejo, A. Montes, Sampling & identification of natural dyes in historical maps & drawing by liquid chromatography with diode-array detection. *J. Chromatog*. 1122 (2010),105-113.

۳۶.م. حیاتی، رنگرزی الیاف با رنگ‌های طبیعی. انتشارات مؤسسه آموزش عالی علمی کاربردی جهاد کشاورزی، تهران. ۱۳۸۴.

۳۷.ر. جعفری، ک. قرنجیگ، مطالعه مشخصه‌های رنگی الیاف طبیعی رنگرزی شده با مواد رنگزای طبیعی، *نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ*، (۱۳۹۷)۷، ۷۴- ۶۳.

38. J. Kirby, M. Bommel, A. Verhecken, Natural Colorants for Dyeing and Lake Pigments Practical Recipes and their Historical Sources, (2014).
39. C. Krohen, V. Frieling, Hawaii Dye Plants and Dye Receipts, university of Hawaii Press, USA. 1980.

۴۰.ح. ع. رستمداری، ریاض‌الابرار. نسخه خطی به شماره ۴۳۴۹، مرکز اسناد و کتابخانه آستان قدس رضوی. ۹۷۹ه.ق.

۴۱.ا. گلچین معانی، یک رساله نفیس و کهنسال هنری، *نشریه دانشکده ادبیات تبریز*، ۳۴۱، ۲۸۷ - ۳۱۰.

۴۲.م. برکشلی، نشست تخصصی موادشناسی نسخ خطی، دانشگاه الزهرا، (۱۳۹۵).

۴۳.و. هینس، اوزان و مقیاس‌ها در فرهنگ اسلامی. ترجمه غ. ورهرام، انتشارات پژوهشگاه علوم انسانی و مطالعات فرهنگی، تهران. ۱۳۸۸.

۴۴.م. ت. دانش‌پژوه، رنگ‌سازی در کاغذ و رنگزدایی از آن، *نشریه هنر و مردم*، (۱۳۵۶)۱۸۱، ۳۵-۱۶.

۴۵.ناشناس، مجموعه الصنایع. نسخه خطی به شماره ۵۱۹- ۴۰۴، سازمان اسناد و کتابخانه ملی ج.ا.ا.. ۱۰۹۶ ه.ق.

۴۶.ع. نوشاهی، ی. بیگ‌پور، بیاض خوشبویی - دانشنامه‌ای در شرح اسباب و لوازم فرهنگ و تمدن شبه قاره در دوره تیموریان. انتشارات منشور سمیر، تهران. ۱۳۹۴.

۴۷.ص. روحی دهبنه، بررسی خواص فام‌های زرد رنگینه‌های گیاهی در مرمت

۷۳.د. پاویا، گ. لمپمن، گ. کریز، نگرشی بر طیفسنجی. ترجمه ب. موثق، انتشارات علمی و فنی، تهران. ۱۳۷۰.

74. L. Andronie, A. Corotan, V. Miresan, I. Pop, C. Raducu, A. Rotaru, L. Olar, Results Obtained by Investigating Saffron Using FTIR Spectroscopy. *Bulletin UASVM Animal Sci. Biotech.* 73(2016), DOI: 10.15835/buasvmcn-asb:12162.
75. www.irug.org, accessed online in Jun. 2017.
76. Sz. Bathaie, A. Farajzade, R. Hoshyar, A Review of the Chemistry and Uses of Crocins and Crocetin, the Carotenoid Natural Dyes in Saffron, with Particular Emphasis on applications as Colorants Including their use as Biological Stains. *Biotech. Histochem.* 89(2014), 401-411.
77. H. D. Burgess, C. Leckie, Evaluation of paper products: with special reference to use with photographic materials. Vol. 4, in topics in photographic preservation, AIC, USA, (1991), 96-105.
78. Mc. Braid, T. Claire, A Pigment and Fiber Atlas for Paper Conservation, Getty Trust Postgraduate, 2002.

اسلامی و سازمان کتابخانه‌ها، موزه‌ها و مرکز اسناد آستان قدس رضوی، مشهد، ۱۳۸۰.

۶۹. م. عبدالعلی‌زاده، م. آزادی بویاغچی، م. محمدی آچاچلویی، بررسی تأثیرات قارچ‌کش تیوفانات متیل بر ویژگی‌های بصری و ساختاری کاغذ. *نشریه علمی پژوهشی تحقیقات علوم چوب و کاغذ ایران*، (۱۳۹۶)۳۲، ۲۷۶-۲۳۲.

70. C. F. Schauwecker, Evaluation of Various Chemical Treatment to Prevent the Abiotic Deterioration of Southern Pine Surfaces through Outdoor Screening Trials, Doctor of Philosophy in Wood Science, Oregon State University, 2011.
71. M. Carme Sistach, J. M. Gibert, R. Areal, Ageing of Laboratory Iron gall Inks Studied by Reflectance Spectrmetry. *Resturator*. (1999), 151-166.
72. A. Gorassini, P. Calvini, A. Baldin, Fourrier Transform Infrared Spectrscopy (FTIR) Analysis of Historic Paper Documents as a Perliminary Step for Chemometrical Analysis, Multivariate Analysis and Chemometry Applied to Environment and Cultural Heritage 2 nd ed., Ventotene Island, Italy, (2008).