التعرف على الصبغات الطبيعية في بعض السجاجيد الأثرية الإيرانية باستخدام مطياف الكتلة مالدي زمن الطيران غير المتلف

Identification of natural dyes in some archaeological Iranian carpets by non-destructive MALDI TOF MS

م. د/ نبيل مبروك

مدرس ترميم وصيانة الآثار - كلية الآثار جامعة دمياط، دمياط الجديدة، دمياط، مصر

Dr. Nabil Mabrouk

Conservation Department, Faculty of Archaeology, Damietta University, Egypt

nsh00@du.edu.eg

الملخص:

تقدم الدراسة طريقة تحليل غير متلفة بواسطة مطياف الكتلة مالدي زمن الطيران للتعرف على الصبغات الطبيعية في أربعة من السجاجيد الأثرية الإيرانية يعود تاريخها إلى القرن ١٧-١٨م وفق سجلات المتحف، منسوبة إلى مدينتي سربند وتبريز. تهدف الدراسة إلى كشف اللثام عن طريقة التحليل التي ربما لم تُستعمل في هذا الفرع من العلوم، والتعرف على العينات المأخوذة من هذه السجاجيد التي وصلت إلى درجة متقدمة من التلف، وتحتاج إلى تدخل سريع لإنقاذها. أثبتت الدراسة استعمال صبغة النيلة الطبيعية في الصباغة باللون الأزرق، الأزرق الفاتح، الكحلي، والكحلي الشاحب في السجاجيد الأربعة. ثبت استعمال صبغة النيلة الطبيعية أيضاً (كصبغة زرقاء) في العينات ذات الألوان الزيتي، الزيتي الفاتح، والأزرق المائل للاخضرار في السجاجيد الأربعة، جنباً إلى جنب مع صبغة البليحة والبذور الفارسية في عينة اللون الزيتي الفاتح في سجّادة تبريز الثانية. ثبت استعمال صبغتي الفوة والكوشنيل في الصباغة باللون الأحمر النحاسي في سجّادة سربند الأولى، بنما استعملت صبغتا الفوة والعصفر للصباغة باللون الأحمر النحاسي في سجّادة تبريز الثانية. أما صبغة الفوة منفردة فقد ثبت استعمالها في الصباغة باللونين الأحمر النحاسي والأحمر الطوبي في السجّادة الثالثة/الرابعة. أثبتت النتائج الكشف عن وجود صبغة البليحة في اللون البيج في السجّادة الثالثة/الرابعة، أما اللون البيج في السجّادة الأولى والثانية، وكذلك اللون الأصفر الشاحب في السجّادة الثانية فلم يتم الكشف عن أي صبغة بهم. أثبتت الطريقة إمكانية كبيرة في التعرف على الكثير من المركبات المكوِّنة للصبغات الطبيعية بطريقة تُعد غير متلفة وسريعة جداً ودون أي استخلاص للصبغات أو تجهيز للعينات. أبدت الطريقة قصوراً في التفريق بين المركبات ذات الكتلة المولية الواحدة كما هو الحال في الإنديجوتين والإنديروبين في الصبغة الزقاء، كما أن المركبات التي تمكنت الطريقة من الكشف عنها حتى الآن، وطبقاً لطريقة التحليل تُعد قليلة نسبياً، ولا تكفي أحياناً لتحديد نوع الصبغة عند وجود نفس المركب في أكثر من صبغة. نظراً للكثير من الميزات الخاصة بها؛ توصي الدراسة بمزيد من البحث حول هذه الطريقة لتحديد سبب قلة المركبات التي يتم الكشف عنها، وما إن كان بالإمكان التغلب على ذلك.

الكلمات المفتاحية:

الصبغات الطبيعية، السجاجيد الإيرانية، مطياف الكتلة مالدي زمن الطيران، فحص وتحليل، غير المتلف

Abstract

The present study introduces a non-destructive method of analysis by MALDI TOF Mass spectrometry to identify the natural dyes in four Iranian archaeological carpets, date to the 17-18th century, attributed to Sarband and Tabriz cities. The study aims to unveil a method of analysis that may not have been used in dye analysis and to identify the samples taken from

these carpets, which have reached a high rate of deterioration, and need a rapid intervention to be preserved. The study proved using natural indigo in blue, light blue, navy, and pale navy in the four carpets. The use of natural indigo (as a blue dye) has also been proved in oily, light oily, and greenish-blue samples in the four carpets along with weld and Persian berries dyes in the light oily color sample in Tabriz II. The madder and cochineal pigments were proven to be used in dyeing with the coppery red color in the first Sarband carpet. The madder and yellow dye were used for dyeing with coppery red color in the second Tabriz carpet. The madder dye has been proven to be used in dyeing with the coppery red and brick red in the third/fourth carpet. The results showed the use of weld dye in the beige color in the third/fourth carpet, while, no dye was detected in the beige color in the first and second carpet, as well as the pale yellow color in the second carpet. The examined Mass method proved a non-invasive, very fast, and high ability in identifying many dyes' compounds, without any dyes extraction or sample preparation. The method was unable to distinguish between compounds of the same molar mass, e.g. indigotin and indirubin compounds in indigo. So far, and according to the followed methodologies, the method was detected relatively few numbers of dyes' compounds, so, the type of dye isn't confirmed due to the presence of the same compound in more than one dye. Due to its many features; the study recommends more research about this method to unveil the reasons for the less detected compounds, and whether it can be overcome.

keywords:

Natural dyes, Iranian carpets, MALDI TOF MS, Investigation and Analysis, Non-destructive.

المقدمة:

يحظى السجّاد الإسلامي بحظ وافر من الاهتمام بين الباحثين وهواة جمع التراث والتحف الفريدة على حد سواء، فباحثوا الآثار والفنون والتاريخ، فضلا عن اختصاصي علوم المواد والكيميائيين والفيزيائيين وغيرهم، الكل مأخوذ بعشق إلى تلك المنطقة الشيقة من البحث بين ربوع الفنون والجمال من ناحيه وعلوم المواد وتقنياتها من ناحيه أخرى. وقد بدأ هذا الإبداع الإنساني في فترات ضاربة في القدم، ربما لا يمكن القطع بها لهشاشية المواد المستعملة في صناعة هذه السجاجيد، الأمر الذي يؤدي بها إلى الهلكة ما لم تمتد لها يد الحفظ والصيانة، غير أن قطعة فريدة تعود إلى القرن الخامس قبل الميلاد تحمل زخارف إيرانية الطابع قد عُثر عليها عام ١٩٤٩م في جنوب سيبيريا (١). وقد انتشر فن صناعة السجّاد بصفة خاصة في أواسط آسيا الصغرى، وازدهر مع دخول الإسلام في القرن ٨م/٢هـ إلى جميع البلدان خاصة مصر وسوريا وبلاد الأندلس (٢), وبعد سيطرة السلاجقة على بلاد فارس في القرن ١١م/٥هـ اكتسبت صناعة السجّاد الفارسي أهمية كبري، وصارت تنتج أفخر أنواع السجّاد الذي انتشر بعد ذلك في العالم الإسلامي وحوض البحر المتوسط (٣, ٤).

وقد نال السجّاد الإسلامي في إيران شهرة عالمية خاصة في العصر الصفوي (القرن ١٦-١٨م) الذي حولها إلى حكومية خاضعة للرقابة والاهتمام بعد أن كانت أهلية، حيث صارت تلك الفترة العصر الذهبي لإنتاج السجّاد والمنسوجات وغيرها من الفنون (٥, ٦). ويرجع جمال السَّجَّاد الإيراني وشهرته إلى إبداع ألوانه وتناسقها، وإلى متانة الصناعة والعناية بالخامات، فمن أجل الصوف الجيد كانت تُرَبَّى الغنم ويُعنى بها، كما أن الحرير وخيوط الذهب والفضة كانت تدخل في صناعة السجاجيد النفيسة, كما استعملت عشرات الأنواع من المواد الطبيعية النباتية والحيوانية والمعدنية لإنتاج أفخر أنواع الصبغات وأكثرها ثباتاً وأزهاها لوناً، حتى إن كثيراً من السجاجيد الإيرانية والعثمانية كانت تصنع لتعرض على الجدران بدلاً من أن تبسط على الأرض (٧, ٨). أما عن الطرز الفنية والزخارف؛ فحدث ولا حرج، وتكفي الإشارة هنا إلى أن الطرز الزخرفية

للسجّاد الإيراني بلغت نحو خمسة وخمسين طرازًا، وانتشرت مراكز إنتاج السجّاد الإيراني في أكثر من ألف وستين مدينة وقرية (منها تبريز, شيراز، أصفهان, قاشان, كرمان, هراة, همدان، وغيرها (٤, ١١-٩).

وفي القرن ١٩م، ومع ضعف الدولة الإيرانية، تراجعت صناعة السجّاد وقل الاهتمام بها، وزُيفت الصبغات النفيسة بمواد أخرى رديئة، إلى أن لجأ الإيرانيون إلى استعمال الصبغات الصناعية. ولما تعددت المواد الطبيعية وظهرت المواد الصناعية المستخدمة في صباغة خيوط الصوف والحرير المستعملة في صناعة السجّاد الإيراني، وانتشرت تلك المواد، وانتشرت مواد أخرى مشابهة أو مختلفة في دول مجاورة، وعرفت صناعة السجّاد وفنون الصباغة طريقها إلى أوروبا؛ فقد وجد الباحثون ضالتهم في التعرف على هذه الصبغات ومصدرها، وما إن كانت طبيعية أم مصنعة، وما إن كانت مثبتة بأحد الأملاح المعدنية أم لا سواء في النسيج والسجّاد الإيراني وعير الإيراني على السواء. وقد بدأت تلك الدراسات منذ عقود طويلة، مستخدمة ما توفره التقنيات الحديثة من إمكانات كان أشهرها تقنية التحليل الكروماتوجرافي، وما تملكه من قدرة على ذلك مع الاستعانة بالعينات المرجعية، إذ استعمل العديد من الباحثين كروماتوجرافيا السوائل Liquid chromatography إما منفردة أو مدمجة مع مطياف الكتلة Mass spectrometry وتعرفوا على مئات المواد من الصبغات (٩, ١٢, ١٣).

وتمتاز طريقة كروماتوجرافيا السوائل مع مطياف الكتلة بقدرتها العالية على الكشف عن المركبات الصابغة في مادة الصبغة والتعرف على نسبها، غير أنه يلزمها استخلاص الصبغة أولاً من الألياف، وتلك عملية ليست بالأمر البسيط، إذ تحتاج إلى مختبر وعديد من الكيماويات ودقة في التنفيذ، فضلاً عن كمية لا بأس بها من ألياف السجّادة المراد التعرف على صبغاتها، وهو أمر ربما يكون صعباً في بعض الأحيان (١٢, ١٣). ومع تطور تقنية التحليل بمطياف الكتلة واستعمال شعاع الليزر فيما عُرف بإسم مطياف الكتلة مالدي زمن الطيران؛ أمكن للطريقة التعرف على المكونات العضوية لكثير من المواد عن طريق كتلتها المولية مباشرة من عينة دقيقة جداً ربما تصعب رؤيتها بالعين المجردة، وفي ثوانٍ معدودات تظهر النتيجة (١٤, ١٥).

وبالإضافة إلى الكثير من التطبيقات الطبية والدوائية والزراعية وغيرها؛ فقد استُخدم مطياف الكتلة مالدي زمن الطيران في التعرف على بعض أنواع مسببات التلف البيولوجي في الكتب ومقتنيات المتاحف الأثرية وقد أثبتت الطريقة قدرتها على التعرف على بعض الأنواع species من الفطريات والبكتيريا دون تحديد الجنس genus (١٦)، كما استُخدمت الطريقة بنجاح في التعرف على ايثيرات السيليلوز التي تم استعمالها كمادة لاصقه في أعمال ترميم المقتنيات التراثية، وتمثل هذه الطريقة أهميه كبيره في مجال صيانه الآثار حيث يمكنها أن تفرق بين سيليلوز المادة اللاصقة والسيليلوز الموجود في ماده الأثر مثل المخطوطات الورقية (١٥)، كما استخدم الباحث الطريقة في التعرف على أنواع الصبغات ونوع الجلد المستخدم في قطعه من تابستري الجلد الإيرانية المطرزة بالخيوط، أما طبقة الجلد فقد كانت تعلوها طبقه تلوين مائلة إلى السواد، الأمر الذي جعل التعرف الفيزيائي عليها عن طريق الميكروسكوب أمراً صعباً، لكنه قد أمكن بواسطه الطريقة التعرف على نوع الجلد الذي ثبت أنه من جلد الماعز (١٤, ١٧).

وتكمن مشكلة البحث في الجهد الكبير والكلفة العالية والوقت الطويل المطلوب لإجراء عمليات استخلاص الصبغات من ألبافها، إذ تحتاج إلى مختبر مناسب ومجهز بالكثير من الأدوات وأنواع عديدة من الكيماويات ذات الجودة العالية. لذا كانت فكرة البحث التي تستهدف استخدام وتقييم طريقة مطياف الكتلة مالدي زمن الطيران في التعرف على الصبغات الطبيعية الموجودة في أربعة من السجاجيد الأثرية الإيرانية المحفوظة في المتحف الزراعي بالقاهرة. وهذه السجاجيد في حالة سيئة من الحفظ، وتعاني من بيئة عرض متحفي غير مناسبة، حيث درجه الحرارة ونسبه الرطوبة والإضاءة غير المناسبة، لذا فإن الدراسة الحالية تضع هذه المقتنيات في دائرة الضوء تمهيداً للاهتمام بها ودراستها من قبل الباحثين في كافة المجالات

ذات الصلة، وحفظها وصيانتها من قبل مسئولي المتحف. كما أن الطريقة وإن كانت معروفة في كثير من المجالات الأخرى خاصةً الطبية والدوائية؛ إلا أن استعمالها في التعرف على الصبغات الطبيعية يعد محدوداً أو ربما معدوماً –حسب علم الباحث.

المواد والطرق:

السجاجيد موضوع الدراسة:

تشمل هذه الدراسة أربعة من السجاجيد الأثرية الإيرانية المحفوظة في متحف المقتنيات التراثية داخل المتحف الزراعي بالقاهرة، وتعود جميعها إلى القرن ١٧-١٨م (حسب ما ورد في سجلات المتحف وما أكدته الدراسة الأثرية)، وقد شملتها الدراسة نظراً لما تعانيه من تلف شديد جراء العرض المتحفي غير المناسب مع هذا الإبداع الفني والتقني الأخّاذ، إذ أن من المستهدف أن تضع الدراسة هذه السجاجيد في دائرة الضوء أملاً في الحفاظ عليها، وهذه السجاجيد هي:

السجّادة الأولى: سجّاده سربند

سجّادة من الصوف الطبيعي مستطيلة الشكل، تبلغ مساحتها نحو ٨٤٠×٤٢٠سم، وتحمل سجلاً متحفياً رقم ١١٩ بقاعة السجّاد داخل متحف المقتنيات التراثية. وتزدان ساحة السجّادة بزخارف نباتية عبارة عن وريدات صغيرة وأوراق مسننة بالألوان الأحمر النحاسي، الأزرق الفاتح، الكحلي الشاحب، والزيتي على أرضية ذات لون بيج أو كريمي، محاطة بشريط أزرق دقيق، يليه ثلاثة إطارات، الأول والأخير منهم تم تقسيمها إلى ثلاثة أشرطة طولية منتظمة الشكل مزخرفة بزخارف نباتية، والإطار الرئيس عباره عن زخارف نباتية وأنصاف مراوح نخيلية وزهور باللون الأزرق بدرجات مختلفة على أرضية ذات لون كريمي (شكل ١).

شكل (١) صورة عامة وصور تفصيلية للسجّادة الأولى (سربند)

السجّادة الثانية: سجّاده شجرة الحياة من تبريز

سجّادة من الصوف مستطيلة الشكل، تبلغ مساحتها نحو ١٨٠×١٢٠سم، وتحمل سجلاً متحفياً رقم ١١٤ بقاعة السجّاد داخل متحف المقتنيات التراثية. وقوام زخرفتها شجرة السرو (شجرة الحياة) مزينة من داخلها بورقتين لوزيتين متماثلتين بداخلهما زخرفة عبارة عن فرع نباتي وزهرة، وتشكل الورقتان من أعلى رسم قلب مزين بورقتين لوزيتين وزهرة الصنوبر تعلوهما ورقتان لوزيتان أخريان على أرضية حمراء، وترتكز شجرة السرو على نصف سرة وشجرة محاطة بزهور نباتية مكررة على أرضية زرقاء داكنة (كحلي). والزخارف محاطة بثلاثة إطارات؛ الداخلي والخارجي قوام زخرفتهما زخارف نباتية على أرضية حمراء، أما الأوسط فهو الأعرض وقوام زخرفته زهرة القرنفل وفروع نباتية تنتهي بوريدات على أرضية باللون الكريمي. السجّادة بها شراريب قطنية بحاله جيده، ربما لأنها -على الأرجح- مضافة إليها وليست من أصل السجّادة (شكل ٢).

شكل (٢) صورة عامة وصور تفصيلية للسجّادة الثانية (تبريز)

السجّادتان الثالثة والرابعة: سجّادتان من تبريز

وهما أيضا من الصوف الطبيعي المصبوغ بصبغات ذات ألوان ودرجات مختلفة، ومنسوبتان إلى مدينه تبريز، وتحملان رقم ١١٥ و ١١٦ في قاعة السجّاد داخل متحف المقتنيات التراثية، وتبلغ مساحة كل منهما ٨٠٠×٨٥سم. السجّادتان متشابهتان تماما فهما عبارة عن مشَّايتين مُزينتين بزخارف هندسية تحصر بينها زخارف نباتية على شكل وريدات وزخارف حيوانية على شكل سمك بشكل مكرر بالألوان الأزرق بدرجاته والبيج على أرضية حمراء اللون، ولها ثلاثة إطارات؛ الداخلي والخارجي قوام زخرفتهما زخارف نباتية بشكل وريدات باللون الأحمر والإطار الرئيس به زخارف عبارة عن زهور ووريدات وأفرع نباتيه باللون الأحمر والأزرق على أرضية ذات لون بيج (شكل ٣).

شكل (٣) صور عامة وتفصيلية للسجّادتين الثالثة والرابعة (تبريز)

وهذه السجاجيد جميعها في حالة سيئة من الحفظ (شكل ٤)، فكلها معروضة بطريقة خاطئة، حيث أنها معلقه من أعلاها أو من منتصفها على قضيب اسطواني مثبت على جدار الغرفة التي يبلغ ارتفاعها نحو ستة أمتار، الأمر الذي يمثل إجهاداً كبيراً على هذه السجاجيد نظراً للحجم الكبير والوزن الثقيل لهذه السجاجيد. كما تعاني هذه السجاجيد من بيئة العرض المتحفي غير المناسبة، فليست هناك أجهزة للتحكم في درجة الحرارة أو نسبة الرطوبة (مكيفات هواء)، كما أن القاعة خالية تماماً من أي وسيلة للتهوية أو تجديد الهواء باستثناء باب القاعة، فضلا عن الإضاءة غير المناسبة (١٨, ١٩) التي تسهم في تلف الصبغات وتغير ألوانها، كما أن هذه السجاجيد كان يتم تنظيفها في الماضي بين الحين والآخر عن طريق الغسيل من قبل غير المتخصصين. كما أن بعض هذه السجاجيد يعاني نُحولاً في الوبرة في مناطق كثيرة (خاصة سجّادة شجرة الحياة) وذلك طبعاً لاستعمالات قديمة ترتبط بفرشها على الأرض في مكاتب وزارة الزراعة (أو ما يماثل التسمية أواخر القرن ١٩ ومطلع القرن ٢٠م) قبل إنشاء المتحف.

كل هذه العوامل التي تعانيها السجاجيد جعلتها عرضة للضعف والإجهاد الشديدين من الناحية الميكانيكية (المتمثلة في الانفعال الناتج عن إجهاد التعليق) والفيزيوكيميائية (المتمثلة في الإضاءة غير المناسبة والتباين الكبير في درجات الحرارة ونسب الرطوبة) الأمر الذي يؤدي بها حتماً إلى التلف والفناء بمرور الوقت مالم يتم إنقاذها. لذا كانت هذه الدراسة التي تضع هذه السجاجيد في دائرة الضوء، تمهيدا لعلاجها وصيانتها وعرضها عرضا متخفيا صحيحا بعد ذلك من أجل الحفاظ عليها وديمومتها للأجيال القادمة، ولا يمكن أن تتم عمليات العلاج والصيانة لأي مقتنىً أثري إلا بعد القيام بالفحص والتحليل للتعرف على مكوناته وتقييم معدلات تلفه (٢٠, ٢١).

شكل (٤) العرض المتحفي غير المناسب والتلف الذي تعانيه السجاجيد موضوع الدراسة

(a) (b) الإضاءة والتعليق غير المناسبين، (c) نُحول الوبرة، (d) القطوع والترميم السابق، (e) (f) الاتساخات الطبيعية والبشرية

العينات:

تم حصر الدرجات اللونية الموجودة في السجاجيد الأربعة موضوع الدراسة، واستبعاد بعض الألوان المتقاربة جداً، ليتم تحديد عدد ست عينات من كل سجّادة. وقد تم برفق شديد أخذ شعيرة بسيطة لا يتجاوز طولها ٣ مم من كل لون محدد، وتلك هي الميزة الرئيسة في الطريقة المستخدمة، فهذا الجزء الدقيق من الشعيرة كافٍ لإجراء التحليل والتعرف على الصبغة، من خلال تحديد المركبات الموجودة بكل منها، ومن ثم تحديد نوع الصبغة المستعملة.

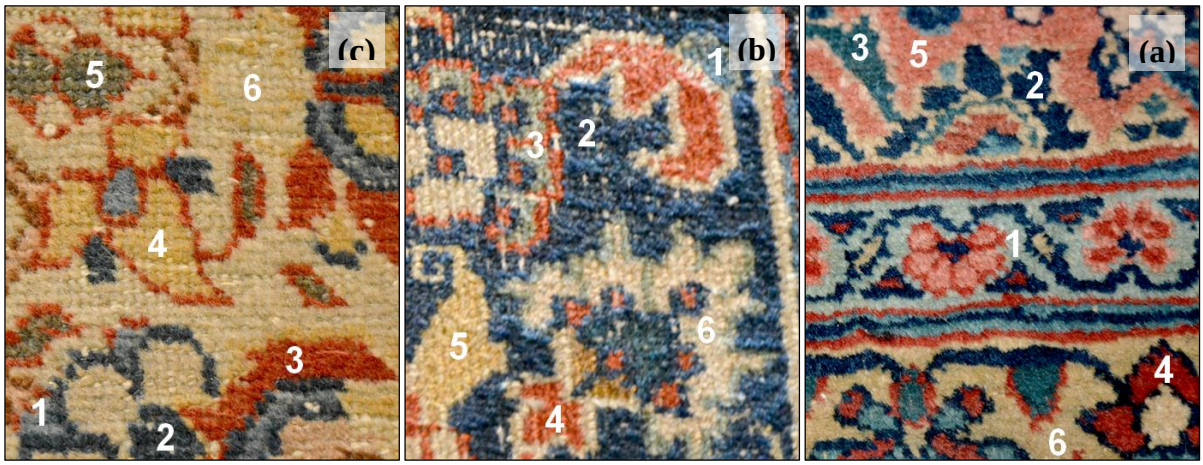
وفيما يلي ألوان الشعيرات التي تم تحليلها من كل سجّادة والمنطقة التي أخذ العينات منها (شكل ٥):

السجّادة الأولى: 1 أزرق فاتح، 2 كحلي شاحب، 3 أحمر نحاسي، 4 أصفر شاحب، 5 زيتي، 6 بيج.

السجّادة الثانية: 1 أزرق فاتح، 2 كحلي، 3 زيتي فاتح، 4 أحمر نحاسي، 5 أصفر شاحب، 6 بيج.

السجّادة الثالثة: 1 أزرق فاتح، 2 كحلي، 3 أزرق مائل للاخضرار ، 4 أحمر نحاسي، 5 طوبي فاتح، 6 بيج.

السجّادة الرابعة: 1 أزرق فاتح، 2 كحلي داكن، 3 أزرق مائل للاخضرار ، 4 أحمر نحاسي، 5 طوبي فاتح، 6 بيج.



شكل (٥) صور من السجاجيد موضوع الدراسة تبين الأماكن التي تم أخذ شعيرات منها للتعرف على أنواع الصبغات (a) السجادة الأولى، (b) السجادة الثانية، (c) السجادة الثالثة/الرابعة.

جهاز مطياف الكتلة-مالدي-زمن الطيران

لتحديد مصادر الصبغات المستعملة في صباغة السجاجيد موضوع الدراسة، تم استخدام مطياف الكتلة-مالدي-زمن الطيران (من شركة بروكر، في جامعة العلوم والتكنولوجيا بجمهورية التشيك) وذلك في تحليل نحو ٣ مم من شعيرة اللون التي بالكاد يمكن رؤيتها بالعين المجردة نظراً لدقتها وقصر طولها. تم الحصول على أطياف الكتلة في وضع عاكس سلبي Negative reflection. تم معايرة الجهاز قبل القياس باستخدام خليط الببتيد التجاري MPep. تم تكييف الجهاز مع ليزر نيتروجين قياسي (٣٣٧ نانومتر). وقد تم تحليل العينات دون أية عمليات تجهيز أو معالجات، حيث تم تثبيت العينات مباشرة بواسطة شريط لاصق على الصفيحة الفولاذية الخاصة بحامل العينات.

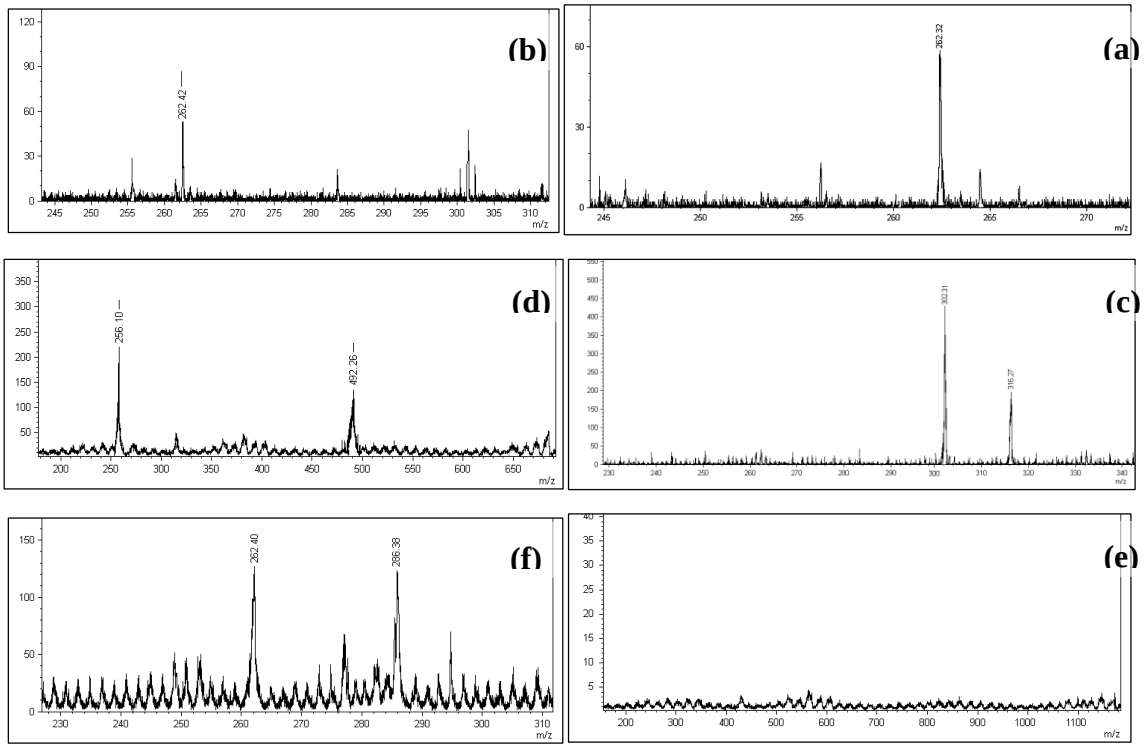
النّتائج:

السجّادة الأولى:

بينت النتائج التي تم الحصول عليها من تحليل العينات المأخوذة من السجّادة الأولى (جدول ١، شكل ٦) وجود مركب عند m/z٢٦٢ في اللون الأزرق الفاتح والكحلي والزيتي، وهذا المركب هو الانديجوتين أو الانديروبين، فكلاهما له نفس الكتلة المولية. وفي اللون الزيتي أيضا ثبت وجود اللوتولين عند m/z٢٨٦. وفي عينة اللون الأحمر النحاسي بينت النتائج وجود البربرين عند m/z٢٥٦، وحمض الكرمنيك عند m/z٤٩٢. وفي عينه اللون الأصفر الشاحب ثبت وجود الرمانتين عند m/z٣١٦، والكيورستين عند m/z٣٠٢، وأخيراً وفي العينة ذات اللون البيج لم توضح النتائج وجود أي مركبات.

جدول (١): عينات السجّادة الأولى ونتائج تحليلها

	رقم العينة	لون العينة	اسم المركب المكتشف	رمز المركب المكتشف	m/z	i.a
السجّادة الأولى	1	أزرق فاتح	الانديجوتين Indigotin/	$C_{16}H_{10}N_2O_2$	٢٦٢	٨٨
	2	كحلي شاحب	الانديجوتين Indigotin/	$C_{16}H_{10}N_2O_2$	٢٦٢	٥٩
	3	أحمر نحاسي	البربرين Purpurin	$C_{14}H_8O_5$	٢٥٦	٣١٣
			حمض الكرمنيك	$C_{22}H_{20}O_{13}$	٤٩٢	٢٣٠
	4	أصفر شاحب	رمانتين Rhamnetin	$C_{16}H_{12}O_7$	٣١٦	١٩٧
			الكيورستين Quercetin	$C_{15}H_{10}O_7$	٣٠٢	٤٣٠
	5	زيتي	الانديجوتين Indigotin/	$C_{16}H_{10}N_2O_2$	٢٦٢	١٢٤
			اللوتولين Luteolin	$C_{15}H_{10}O_6$	٢٨٦	١٢٢
	6	بيج	---	---	---	---



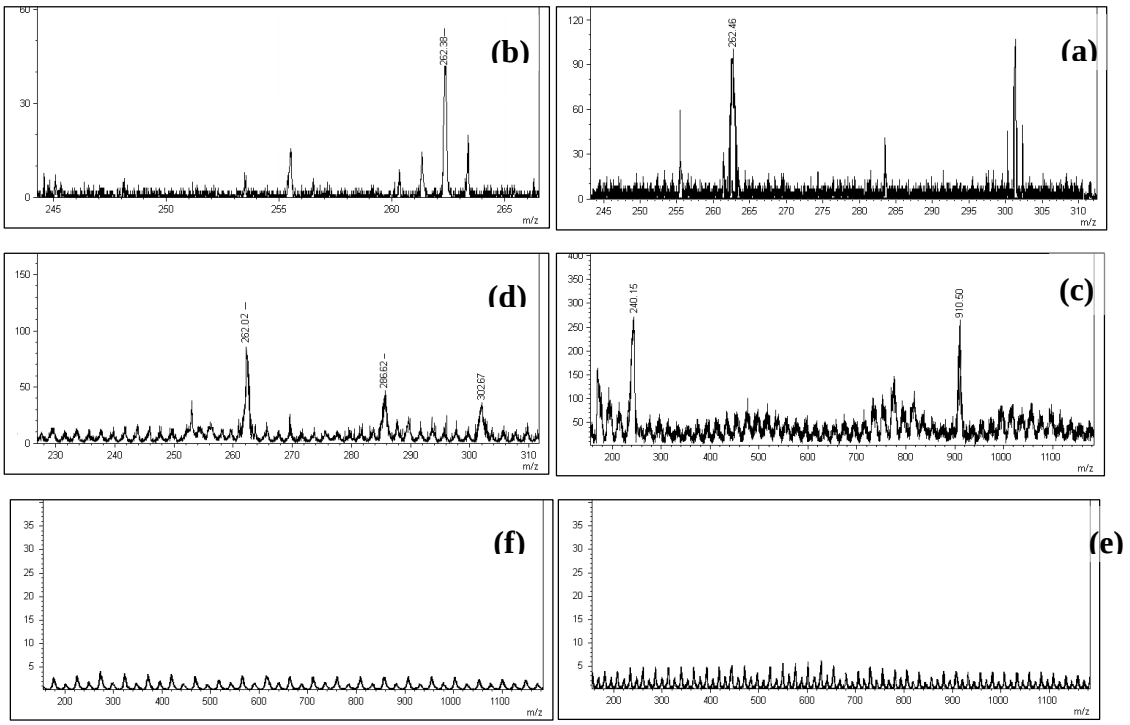
شكل (٦) أطياف السجّادة الأولى: (a) أزرق فاتح، (b) كحلي شاحب، (c) أحمر نحاسي، (d) أصفر شاحب، (e) زيتي، (f) بيج.

السجّادة الثانية:

بينت النتائج التي تم الحصول عليها من تحليل العينات الست المأخوذة من السجّادة الثانية (جدول ٢، شكل ٧) وجود مركب هو الانديجوتين أو الانديروبين عند m/z٢٦٢ في اللون الأزرق الفاتح والكحلي والزيتي الفاتح أيضاً. وفي اللون الزيتي الفاتح ثبت أيضاً وجود اللوتولين عند m/z٢٨٦، والكيورستين عند m/z٣٠٢، أما عينة اللون الأحمر النحاسي فقد بينت النتائج وجود الأليزارين عند m/z٢٤٠، والكارثامين عند m/z٩١٠. أما كلتا عينتي اللونين الأصفر الشاحب والبيج فلم توضح النتائج وجود أي مركبات.

جدول (٢): عينات السجّادة الثانية ونتائج تحليلها

	رقم العينة	لون العينة	اسم المركب المكتشف	رمز المركب المكتشف	m/z	i.a
السجّادة الثانية	1	أزرق فاتح	الانديجوتين Indigotin/ الاندروبين Indirubin	$C_{16}H_{10}N_2O_2$	٢٦٢	٥٤
	2	كحلي	الانديجوتين Indigotin/ الاندروبين Indirubin	$C_{16}H_{10}N_2O_2$	٢٦٢	١٠٢
	3	زيتي فاتح	الانديجوتين Indigotin/ الاندروبين Indirubin	$C_{16}H_{10}N_2O_2$	٢٦٢	١٢٣
			اللوتولين Luteolin	$C_{15}H_{10}O_6$	٢٨٦	٨٠
			الكيورستين Quercetin	$C_{15}H_{10}O_7$	٣٠٢	٣٨
	4	أحمر نحاسي	الأليزارين Alizarin	$C_{14}H_8O_4$	٢٤٠	٢٧٣
			الكارثامين Carthamin	C43H42O22	٩١٠	٢٦٩
	5	أصفر شاحب	---	---	---	---
	6	بيج	---	---	---	---



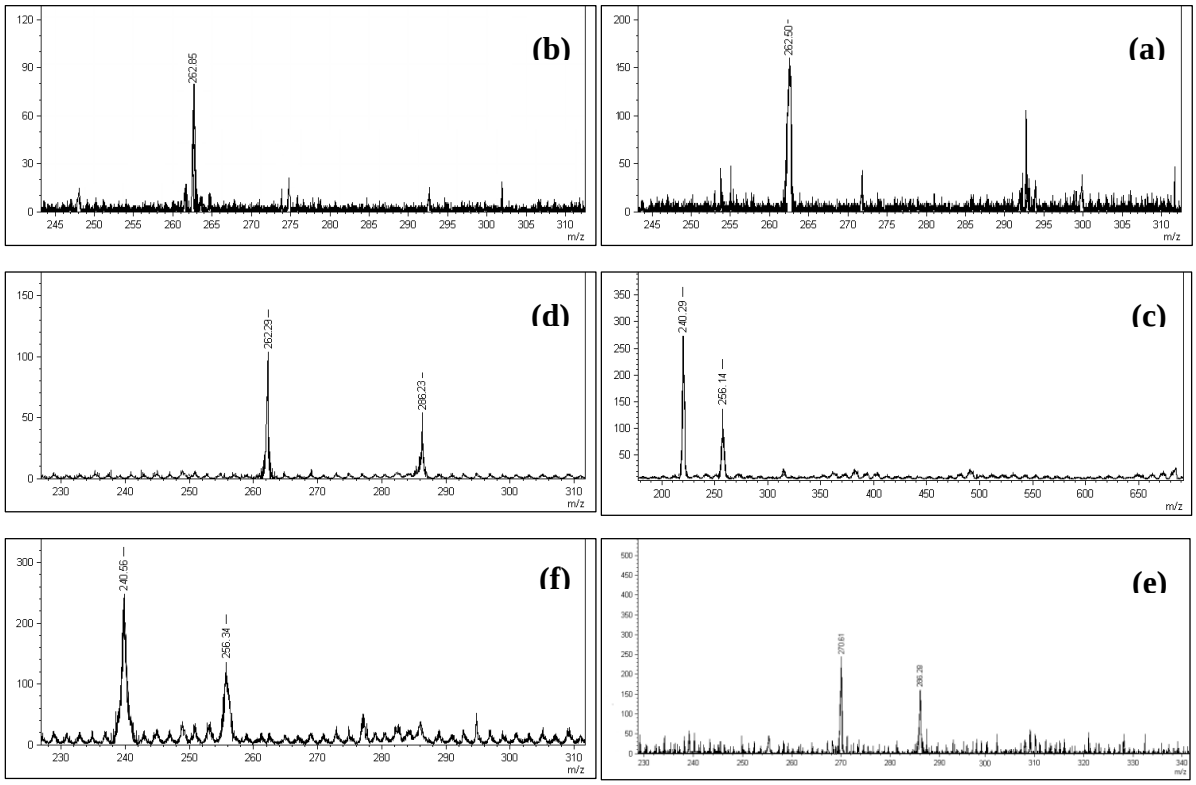
شكل (٧) أطياف السجّادة الثانية: (a) أزرق فاتح، (b) كحلي، (c) زيتي فاتح، (d) أحمر نحاسي، (e) أصفر شاحب، (f) بيج.

السجّادة الثالثة والرابعة:

بينت النتائج التي تم الحصول عليها من تحليل العينات المأخوذة من السجّادة الثالثة (تبريز ١) والسجّادة الرابعة (تبريز ٢) أن كلتا السجّادتين متطابقتان تماماً في نتائج تحليل جميع العينات التي هي نفس الدرجات اللونية، وعليه فقد تم تضمين الدراسة نتيجة واحدة لكل لون (جدول ٣، شكل ٨). في اللون الأزرق الفاتح والكحلي والأزرق المائل للاخضرار ثبت وجود مركب الانديجوتين أو الانديروبين عند m/z٢٦٢. وفي اللون الأزرق المائل للاخضرار ثبت أيضاً وجود اللوتولين عند m/z٢٨٦. أما عينة اللون الأحمر النحاسي واللون الأحمر الطوبي فقد بينت النتائج وجود الأليزارين عند m/z٢٤٠، والبربرين عند m/z٢٥٦. أما عينة اللون البيج فقد بينت النتائج وجود اللوتولين عند m/z٢٨٦، والأبجنين عند m/z٢٧٠.

جدول (٣): عينات السجّادتين الثالثة/الرابعة ونتائج تحليلها

	رقم	لون	اسم	رمز	m/z	i.a
السجّادة الثالثة/الرابعة	1	أزرق فاتح	الانديجوتين /Indigotin	$C_{16}H_{10}N_2O_2$	٢٦٢	٧٨
	2	كحلي داكن	الانديجوتين /Indigotin	$C_{16}H_{10}N_2O_2$	٢٦٢	٢٠٠
	3	أزرق مائل للاخضرار	الانديجوتين /Indigotin	$C_{16}H_{10}N_2O_2$	٢٦٢	١٣٨
			اللوتولين Luteolin	$C_{15}H_{10}O_6$	٢٨٦	٨٨
	4	أحمر نحاسي	الأليزارين Alizarin	$C_{14}H_8O_4$	٢٤٠	٣٦٤
			البربرين Purpurin	$C_{14}H_8O_5$	٢٥٦	٢٣٠
	5	طوبي فاتح	الأليزارين Alizarin	$C_{14}H_8O_4$	٢٤٠	٣٢٥
			البربرين Purpurin	$C_{14}H_8O_5$	٢٥٦	٢١٥
	6	بيج	اللوتولين Luteolin	$C_{15}H_{10}O_6$	٢٨٦	٢٤٦
			الأبجنين Apigenin	$C_{15}H_{10}O_5$	٢٧٠	١٦١



شكل (٨) أطياف السجّادتين الثالثة/الرابعة: (a) أزرق فاتح، (b) كحلي، (c) أزرق مائل للاخضرار ، (d) أحمر نحاسي، (e) طوبي فاتح، (f) بيج.

مناقشة النتائج:

بينت النتائج التي تم الحصول عليها من تحليل جميع العينات ذات الألوان الأزرق الفاتح، الأزرق، الكحلي، والكحلي الشاحب المأخوذة من السجاجيد الأربعة وجود مركب عند m/z٢٦٢، وهذا المركب هو الانديجوتين أو الانديروبين، فكلاهما له نفس الكتلة المولية، ولا يمكن لمطياف الكتلة التفريق بينهما، ولكن يمكن لطريقة الكروماتوجرافي السائل أن تقوم بذلك طبقاً لزمن الاستبقاء Retention time. وكلا المركبين من المواد الصابغة في كل من صبغة النيلة الطبيعية indigo وصبغة الوسمة woad أيضاً، وليس بإمكان أي طريقة تحليل التفرقة بين انديجوتين النيلة وانديجوتين الوسمة، ولا انديروبين النيلة وانديروبين الوسمة، إنما يمكن الترجيح فقط بناءً على التأصيل التاريخي والأثري حول القطعة الأثرية التي تتم دراسة صبغتها الزرقاء (٢٤-٢٢)، وعليه فمن المرجح بدرجة كبيرة استعمال صبغة النيلة الطبيعية في صباغة خيوط الصوف المستعملة في عقد السجاجيد موضوع الدراسة.

أطياف العينات ذات اللون الزيتي، الزيتي الفاتح، والأزرق المائل للاخضرار المأخوذة من السجّادة الأولى والثانية والثالثة/الرابعة على الترتيب؛ وُجد بهم جميعاً أيضاً مركب الانديجوتين أو الانديروبين، دلالة على وجود اللون الأزرق الذي يظهر بوضوح في عينة اللون الأزرق المائل للاخضرار، إضافة إلى مركب آخر يظهر عند m/z٢٨٦ هو اللوتولين. أما عينتي اللونين الزيتي والزيتي الفاتح؛ فظهور الانديجوتين أو الانديروبين أيضاً يدل على وجود صباغة بصبغة زرقاء (النيلة) ثم الصباغة بصبغة صفراء بعد ذلك، والتي كشف عنها وجود مركب اللوتولين عند m/z٢٨٦، الذي يُعد مادة صابغة في بعض الصبغات الصفراء أشهرها البليحة (١٥, ٢٢, ٢٥, ٢٦). كما أثبتت النتائج الخاصة بتحليل عينة اللون الزيتي الفاتح المأخوذة من السجّادة الثانية وجود مركب الكيورستين إلى جانب الإنديجوتين/الإنديروبين واللوتولين، مما يدل على استعمال أحد صبغات الفلافونويد الصفراء، والتي يُرجح أنها صبغة الجهرة (البذور الفارسية Persian berries) للصباغة بالصبغة الصفراء بعد الزرقاء للحصول على درجة معينة من درجات اللون الأخضر، التي ربما تغيرت بعد ذلك إلى اللون الزيتي بفعل العوامل الفيزيوكيمائية المتلفة. كما أن اللون الأصفر الشاحب من السجّادة الأولى قد ثبت احتوائه على مركب الرمانتين إلى جانب الكيورستين، كمكونات أساسية للبذور الفارسية كمادة صابغة (١١, ٢٧).

أما طيف اللون الأحمر النحاسي في السجّادة الأولى؛ فقد أظهر وجود مركب البربرين عند m/z٢٥٦، وهو أحد المكونات الأساسية لصبغة الفوة، كما وُجد مركب أخر عند m/z٤٩٢، هو حمض الكرمينيك الموجود في صبغة الكوشنيل، أي أن صبغتي الفوة والكوشنيل استعملتا في صباغة خيوط صوف عقد هذه السجّادة (٢٧, ٢٨). أما طيف اللون الأحمر النحاسي في السجّادة الثانية؛ فقد أظهر وجود مركب الأليزارين عند m/z٢٤٠، وهو أحد المكونات الأساسية لصبغة الفوة، كما وُجد مركب أخر عند m/z٩١٠، هو الكارثامين الموجود في صبغة العصفر (٢٧, ٢٩)، أي أن صبغتي الفوة والعصفر استعملتا في صباغة خيوط صوف عقد هذه السجّادة. أما طيف اللون الأحمر النحاسي والأحمر الطوبي في السجّادة الثالثة/الرابعة؛ فقد أظهر وجود مركب الأليزارين عند m/z٢٤٠، ومركب البروبرين، أهم مكونات صبغة الفوة (٢٧, ٢٩).

أظهرت أطياف اللون البيج المأخوذة من السجّادة الثالثة/الرابعة وجود مركب اللوتولين عند m/z٢٨٦، ومركب الأبجنين عند m/z٢٧٠، وكلاهما من المكونات الأساسية لصبغة البليحة التي يرجح وجودها (١٥, ٢٥). أما باقي العينات ذات اللون البيج في السجّادتين الأولى والثانية، وكذلك اللون الأصفر الشاحب في السجّادة الثانية؛ فلم تكشف النتائج عن وجود أي مركب يمكن الاستدلال من خلاله على صبغة معينة، وذلك وإما لأن هذا اللون هو اللون الأصلي للصوف المستعمل، وأنه ليست هناك أي صبغات استعملت لتلوينه، أو لعدم الخبرة الكافية لدى الفني القائم بعمل التحليل، فالأمر كان جديداً ويحتاج إلى دراسة ونقاشات علمية وتقنية لفني الجهاز وكيميائي الصبغات، أو لقصور في طريقة التحليل ذاتها وعجزها عن الكشف عن الصبغة/الصبغات التي ربما تكون موجودة، فالنتائج التي تم الحصول عليها أغفلت بعض المركبات التي يُتوقع وجودها

كمكون للصبغة مع المكون الذي تم كشفه، أو أن هذا هو الحال دائما مع طرق التحليل غير المتلفة التي عادة ما تعطي نتيجة عامة للمادة المطلوب تحليلها دون تفاصيل دقيقة (٣٠, ٣١)، لذا تقترح الدراسة عمل المزيد من الدراسات لكشف اللثام عن فعالية هذه الطريقة في الكشف عن كافة أو جُل مركبات الصبغات وليس بعضاً منها.

الاستنتاجات:

استعمال صبغة النيلة الطبيعية في العينات ذات الألوان الأزرق الفاتح، الأزرق، الكحلي، والكحلي الشاحب المأخوذة من السجاجيد الأربعة.

استعمال صبغة النيلة الطبيعية (كصبغة زرقاء) في العينات ذات الألوان الزيتي، الزيتي الفاتح، والأزرق المائل للاخضرار المأخوذة من السجّادة الأولى والثانية والثالثة/الرابعة على الترتيب، إضافة إلى صبغة صفراء يُرجح أنها البليحة، إضافة إلى اللون البذور الفارسية في عينة الزيتي الفاتح المأخوذة من السجّادة الثانية.

استعمال صبغتي الفوة والكوشنيل للصباغة باللون الأحمر النحاسي في السجّادة الأولى، بنما استعملت صبغتا الفوة والعصفر للصباغة باللون الأحمر النحاسي في السجّادة الثانية. أما صبغة الفوة منفردة فقد ثبت استعمالها في الصباغة باللونين الأحمر النحاسي والأحمر الطوبي في السجّادة الثالثة/الرابعة.

استعمال صبغة البليحة في اللون البيج المأخوذ من السجّادة الثالثة/الرابعة.

عدم التعرف على أي صبغات ربما تكون مستعملة في اللون البيج في السجّادة الأولى والثانية، وكذلك اللون الأصفر الشاحب في السجّادة الثانية.

أثبتت طريقة مطياف الكتلة-مالدي-زمن الطيران إمكانية كبيرة في التعرف على الكثير من المركبات المكونة للصبغات الطبيعية، وذلك بطريقة تُعد غير متلفة، فلا عينة تكاد تُذكر.

تتميز الطريقة بالسرعة في التعرف على المركبات الصابغة في ثوانٍ معدودات، ودن أي تجهيز أو استخلاص للصبغات من شعيرات الصوف.

أظهرت الطريقة أنها لا تفرق بين المركبات ذات الكتلة المولية الواحدة، كما أن المركبات التي يتم الكشف عنها قليلة نسبياً حتى الآن، ولا تكفي أحياناً لتحديد نوع الصبغة لوجودها في صبغات أخر.

ضرورة القيام بدراسة أخري لتحديد سبب قلة المركبات التي يتم الكشف عنها، وما إن كان بالإمكان التغلب على ذلك، ربما في مقارنة مع طريقة كروماتوجرافيا السوائل.

المراجع:

1.Ettinghausen, Richard; "Islamic Carpets: The Joseph V. Mcmullan Collection." The Metropolitan Museum of Art Bulletin 28, no. 10 (1970): 402-03.

٢.الباشا, حسن؛ "مدخل الي علم الاثار" القاهرة، دار النهضة العربية, ١٩٨١.

2. Albasha, Hasan; "madkhal 'iilay eilm alathar", Alqahrt: dar alnahdat alerbyt, 1981.

٣.أبوالفتوح, كوثر؛ "دراسات لسجاجيد جورديز في ضوء مجموعة متحف قصر المنيل" القاهرة: مطابع المجلس الأعلى للأثار, ٢٠٠٣.

3. Abw-alftawh, kuthar; "draasat lisajajid jurdiz fi daw' majmueat mathaf qasr almnyl" Alqahrh: matabie almajlis al'aelaa lil'athar, 2003.

4.Goswami, Kamal Kanti; Advances in Carpet Manufacture. Woodhead Publishing, 2017.

٥.بسيونى، هبه؛ "القيم الجمالية لزخارف الفنون الإسلامية الإيرانية والإفادة منها فى تصميم وتطريز طرحة الزفاف" مجلة العمارة والفنون والعلوم الإنسانية ٢٠١٩, ٤ (١٣), ٦٧٤-٦٤٢.

5. Basiony, Heba; "alqaym aljumalayt lizukharif alfunun al'islamyt al'iyranyt wal'iifadat minha fa tasamaym watatrayz tarhat alzufaaf" majalat aleamarat walfunun waleulum al'iinsanyt 2019, 4 (13), 642-674.

6.Lukonin, V. G.; Ivanov, A. A., Persian Art: The Lost Treasures. Parkstone Press: 2013.

٧.الصياد، غادة؛ عيد، مصطفى؛ "المعلقات الوبرية بين القيم الجمالية للزهور وبرامج التصميم" مجلة العمارة والفنون والعلوم الإنسانية ٢٠٢٠, ٥ (٢١), ٣٢٠-٣٠١.

7. El Sayad, Ghada; Eid, Mostafa; "almuealaqat alwabrayt bayn alqaym aljumalayt lilzuhur wabaramij altsmym" majalat aleamarat walfunun waleulum al'iinsanyt 2020, 5 (21), 301-320.

٨.عثمان, ناصر على؛ "تطور زخرفة السجاد العثمانى من القرن الثامن حتى الثانى عشرالهجرى (الرابع عشر حتى الثامن عشر الميلادى)" مجلة العمارة والفنون والعلوم الإنسانية ٢٠١٨, ٣ (العدد ١٢ (٢)), ٤٩٧-٥١٢.

8. Osman Naser Ali; "ttur zakhrifat alsijaad aleuthmanaa min alqarn alththamin hataa althaanaa easharalhijaraa (alraabie eshr hataa alththamin eshr almayladaa)" majalat aleamarat walfunun waleulum al'iinsanyt 2018, 3 (aleudd 12 (2)), 497-512.

9.Talebpoor, F; "History of Textile and Fabric in Iran" Alzahra University Publication, Tehran, Iran (2008).

١٠.نور, حسن؛ "دراسات في السجاد الايراني والتركي والقوقازي" دار الوفاء لدنيا الطباعة والنشر: الإسكندرية، الطبعة الأولى، ٢٠١٩.

10. Nur, hasan; "drasat fi alsijaad al'iiranii waltarkii walqawqazi" dar alwafa' ladunya altabaeat walnashru: al'iiskandariati, altabeat al'uwlaa, 2019.

11.Montazer, M. "Alterations in Dyeing of Wool Used in Persian Carpet Piles." Iran Rugs 31, no. 32 (2001): 4-7.

12.Ahmed, Harby E., Ibrahim F. Tahoun, Ibrahim Elkholy, Adel B. Shehata, and Yassin Ziddan. "Identification of Natural Dyes in Rare Coptic Textile Using Hplc-Dad and Mass Spectroscopy in Museum of Faculty of Arts, Alexandria University, Egypt." Dyes and Pigments 145 (2017): 486-92.

13.Witkowski, Bartlomiej, Monika Ganeczko, Helena Hryszko, Monika Stachurska, Tomasz Gierczak, and Magdalena Biesaga. "Identification of Orcein and Selected Natural Dyes in 14th and 15th Century Liturgical Paraments with High-Performance Liquid Chromatography Coupled to the Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry (Hplc-Esi/Ms/Ms)." Microchemical Journal 133 (Jul 2017): 370-79.

14.Mabrouk, Nabil. "Archaeometrical Study of a Rare Embroidered and Appliqued Leather Tapestry from the Safavid Artworks. Part I: Weaving Fibers and Dyes." Mediterranean Archaeology & Archaeometry 13, no. 1 (2020).

15.Ruiz-Recasens, Cristina, Gema Campo-Frances, Irene Fernandez-Vidal, and Marta Oriola. "Identification of Cellulose Ethers in Cultural Heritage by Means of Maldi-Tof-Ms." Journal of Cultural Heritage 24 (2017): 53-59.

16.Kraková, Lucia, Katarína Šoltys, Anna Otlewska, Katarzyna Pietrzak, Sabina Purkrtová, Dana Savická, Andrea Puškárová, et al. "Comparison of Methods for Identification of Microbial Communities in Book Collections: Culture-Dependent (Sequencing and Maldi-Tof Ms) and Culture-Independent (Illumina Miseq)." International Biodeterioration & Biodegradation 131 (2018): 51-59.

17.Mabrouk, Nabil, and Yosr Elsayed. "Archaeometrical Study of a Rare Embroidered and Appliqued Leather Tapestry from the Safavid Artworks. Part Ii: Colored Leather." Mediterranean Archaeology and Archaeometry 20, no. 3 (2020): 1-12.
18.Elsayed, Yosr. "Identification of Painting Materials of an Unique Easel Painting for Mahmoud Sa'id." Egyptian Journal of Archaeological and Restoration Studies 9, no. 2 (2019): 155-69.
19.Elsayed, Yosr. "Conservation of the Flowers Canvas Painting (1) at the Egyptian Agricultural Museum." Egyptian Journal of Archaeological and Restoration Studies 9, no. 1 (2019): 39-51.
20.Elsayed, Yosr. "Conservation of a Historic Panel Oil-Painting Coated by an Ancient Varnish Layer." Shedet 6 (2019): 238-56.
21.Tímár-Balázsy, Ágnes, and Dinah Eastop. Chemical Principles of Textile Conservation. Oxford, UK: Butterworth-Heineman, 1998.
22.Ortega Saez, Natalia, Ina Vanden Berghe, Olivier Schalm, Bert De Munck, and Joost Caen. "Material Analysis Versus Historical Dye Recipes: Ingredients Found in Black Dyed Wool from Five Belgian Archives (1650-1850)." [In En]. Conservar Património 31 (2019): 115-32.
23.Mabrouk, Nabil. "Investigation and Analysis of Two Coptic Textile Fragments in the Agricultural Museum in Egypt." SHEDET 7 (2020): xx-xx.
24.Cooksey, Christopher. "Tyrian Purple: 6, 6'-Dibromoindigo and Related Compounds." Molecules 6, no. 9 (2001): 736-69.
25.Marques, Rita, Micaela M. Sousa, Maria C. Oliveira, and Maria J. Melo. "Characterization of Weld (Reseda Luteola L.) and Spurge Flax (Daphne Gnidium L.) by High-Performance Liquid Chromatography–Diode Array Detection–Mass Spectrometry in Arraiolos Historical Textiles." Journal of chromatography A 1216, no. 9 (2009): 1395-402.
26.Vankar, P. S., and D. Shukla. "Spectrum of Colors from Reseda Luteola and Other Natural Yellow Dyes." J. Textile Eng. Fashion Technol 4, no. 2 (2018): 107-20.
27.Shibayama, Nobuko, Mark Wypyski, and Elisa Gagliardi-Mangilli. "Analysis of Natural Dyes and Metal Threads Used in 16 Th-18 Th Century Persian/Safavid and Indian/Mughal Velvets by Hplc-Pda and Sem-Eds to Investigate the System to Differentiate Velvets of These Two Cultures." Heritage Science 3, no. 1 (2015): 12.
28.Serrano, Ana, Micaela M. Sousa, Jessica Hallett, João A. Lopes, and M. Conceição Oliveira. "Analysis of Natural Red Dyes (Cochineal) in Textiles of Historical Importance Using Hplc and Multivariate Data Analysis." Analytical and bioanalytical chemistry 401, no. 2 (2011): 735-43.
29.Degano, Ilaria, Jeannette J. Łucejko, and Maria Perla Colombini. "The Unprecedented Identification of Safflower Dyestuff in a 16th Century Tapestry through the Application of a New Reliable Diagnostic Procedure." Journal of cultural heritage 12, no. 3 (2011): 295-99.
30.Serrano, A.; van Bommel, M.; Hallett, J., Evaluation between ultrahigh pressure liquid chromatography and high-performance liquid chromatography analytical methods for characterizing natural dyestuffs. Journal of Chromatography A **2013,** 1318, 102-111.
31.Pirok, Bob W. J., Sandra Pous-Torres, Cassandra Ortiz-Bolsico, Gabriel Vivó-Truyols, and Peter J. Schoenmakers. "Program for the Interpretive Optimization of Two-Dimensional Resolution." Journal of Chromatography A 1450 (2016): 29-37.