



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΣΧΕΔΙΑΣΗΣ
ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ

ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΧΡΩΣΤΙΚΗΣ ΡΙΖΑΡΙ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΥΠΕΡΥΘΡΗΣ
ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ FTIR

ΟΝ/ΜΟ ΦΟΙΤΗΤΗ: ΠΕΤΡΟΥΛΙΑΣ ΙΩΑΝΝΗΣ ΧΡΗΣΤΟΣ

ΑΜ: 18389296

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΓΚΑΝΕΤΣΟΣ ΘΕΟΔΩΡΟΣ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ:

1. ΘΕΟΔΩΡΟΣ ΓΚΑΝΕΤΣΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ
2. ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΛΑΣΚΑΡΗΣ ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ
3. ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ ΠΑΠΑΚΙΤΣΟΣ ΕΔΙΠ Α΄

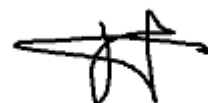
ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ/ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Ο κάτωθι υπογεγραμμένος Πετρούλιας Ιωάννης Χρήστος του Τριανταφύλλου με αριθμό μητρώου 18389296 φοιτητής του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής της Σχολής μηχανικών του Τμήματος Βιομηχανικής Σχεδίασης και Παραγωγής δηλώνω υπεύθυνα ότι:

«Είμαι συγγραφέας αυτής της πτυχιακής/διπλωματικής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολό τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από μένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μου, όσο και του Ιδρύματος.

Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μου ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του πτυχίου μου».

Ο/Η Δηλών/ούσα



ΠΕΤΡΟΥΛΙΑΣ ΙΩΑΝΝΗΣ ΧΡΗΣΤΟΣ

Μέλη Εξεταστικής Επιτροπής συμπεριλαμβανομένου και του Εισηγητή

Η διπλωματική εργασία εξετάστηκε επιτυχώς από την κάτωθι

Εξεταστική Επιτροπή:

Α/α	ΟΝΟΜΑ ΕΠΩΝΥΜΟ	ΒΑΘΜΙΔΑ/ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΨΗΦΙΑΚΗ ΥΠΟΓΡΑΦΗ
1	ΘΕΟΔΩΡΟΣ ΓΚΑΝΕΤΣΟΣ	ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ	
2	ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΛΑΣΚΑΡΗΣ	ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ	
3	ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ ΠΑΠΑΚΙΤΣΟΣ	ΕΔΙΠ Α΄	

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία μελετά και διερευνά τη χρήση της μεθόδου της φασματοσκοπίας FT-IR για την ανάλυση της φύσης των χρωστικών ουσιών και, ειδικότερα, για την ανάλυση της χρωστικής ουσίας του ριζαρίου από το οποίο και προέρχεται το κόκκινο χρώμα. Η βιβλιογραφική ανασκόπηση θα συμβάλει στην κατανόηση της ευρείας διάδοσης του ριζαρίου, ενώ, η διεξαγωγή πειράματος με γνώμονα τη φασματοσκοπία FT-IR θα προσφέρει χρήσιμα στοιχεία και δεδομένα σχετικά με τον τρόπο ανάλυσης των υλικών που ευθύνονται για το χρώμα, όπως είναι οι χρωστικές ουσίες του ριζαρίου. Ένα συναρπαστικό πεδίο έρευνας στον τομέα της επιστήμης που ξεκίνησε γύρω στις αρχές του 18ου αιώνα και συνεχίζεται μέχρι σήμερα είναι η αναγνώριση των οργανικών αποχρώσεων και η παρούσα εργασία δύναται να συμβάλει στην παροχή επιπλέον στοιχείων, τα οποία θα χρησιμεύσουν σε μελλοντικές έρευνες.

ABSTRACT

This paper studies and investigates the use of the FT-IR spectroscopy method for the analysis of the nature of the pigments and, in particular, for the analysis of the pigment of the madder root from which the red color is derived. The literature review will contribute to the understanding of the widespread distribution of rice, while conducting an experiment guided by FT-IR spectroscopy will provide useful evidence and data on how to analyze the materials responsible for the color, such as the pigments that has the madder. An intriguing area of scientific study that started at the turn of the 18th century and continues to this day is the identification of organic colors.

Περιεχόμενα

ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ/ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	2
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	4
ABSTRACT	5
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	7
ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	8
Εισαγωγή	9
Κεφάλαιο 1 ^ο : Η ιστορία του φυτού ριζάρι.....	10
1.1. Το κόκκινο χρώμα και η μακρά ιστορία του	10
1.2. Το ριζάρι	11
1.3. Τα βοτανικά χαρακτηριστικά και η κατανομή του ριζαρίου	15
1.4. Η χημική δομή.....	19
1.5. Η τεχνολογική χρήση του ριζαρίου στην προϊστορική περίοδο	25
1.6. Έρευνες γύρω από την χρήση του ριζαρίου	29
1.7. Η χρήση του ριζαρίου.....	30
Κεφάλαιο 2 ^ο : Η φασματοσκοπία ως μέθοδος ανάλυσης	31
2.1. Η ανάλυση με τη φασματοσκοπία FT-IR	31
2.2. Αρχή για τη διεξαγωγή της ανάλυσης της φασματοσκοπίας FT-IR	33
2.3. Μέθοδος εκπομπής και μέθοδος ανάκλασης.....	34
2.4. Καταστρεπτική και μη καταστρεπτική τεχνική	35
2.5. Όρια χρήσης και εφαρμογής της φασματοσκοπίας FT-IR	35
2.6. Πλεονεκτήματα της φασματοσκοπίας FT-IR	36
2.7. Εφαρμογή της φασματοσκοπίας FT-IR.....	37
..... Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.	
Κεφάλαιο 3ο:Εργατηριακό μέρος: Ανάλυση κόκκινου βαμμένου υφάσματος με FTIR.....	63
Βιβλιογραφία:.....	64

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.....	38
Σχήμα 2.....	38
Σχήμα 3.....	39
Σχήμα 4.....	39
Σχήμα 5.....	40
Σχήμα 6. Φάσμα χρώματος με βάση την ανάλυση FT-IR.....	40
Σχήμα 7. α) Φάσμα FT-IR ριζαρίου σε μάλλινο ύφασμα, β) Φάσμα FT-IR ριζαρίου σε παλιό ύφασμα.....	41
Σχήμα 8. Φάσμα ανάλυσης FTIR.....	45
Σχήμα 9.....	46
Σχήμα 10.....	49
Σχήμα 11. Φάσμα FT-IR.....	51
Σχήμα 12.....	52
Σχήμα 13. Φάσμα FTIR.....	56
Σχήμα 14.....	58
Σχήμα 15.....	58
Σχήμα 16.....	61
Σχήμα 17.....	62
Σχήμα 18.....	63

ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1. Ανατομία του φυτού <i>R. tinctorum</i>	13
Εικόνα 2. Το έντομο <i>Kermes</i> και η κογχιλίνη.....	15
Εικόνα 3. Παγκόσμια κατανομή φυτών της οικογένειας <i>Rubiaceae</i>	17
Εικόνα 4. Το στοιχείο του λουνίδα σε ύφασμα στο Αιγυπτιακό Μουσείο	42
Εικόνα 5. Υφάσματα	43

Εισαγωγή

Η παρούσα εργασία μελετά και διερευνά τη χρήση της φασματοσκοπίας στην ανάλυση και το χημικό χαρακτηρισμό των υλικών, οργανικών και ανόργανων και, ειδικότερα, στην ανίχνευση και τον χημικό χαρακτηρισμό του ριζαρίου, ως υλικού βαφής.

Για τη μελέτη του υπό διερεύνηση θέματος, αρχικά, θα ακολουθήσει μία ιστορική αναδρομή του φυτού ριζάρι, το οποίο αποτελεί την πηγή της κόκκινης χρωστικής ουσίας.

Έπειτα, στο Κεφάλαιο 2, θα ακολουθήσει μία εκτενής ανάλυση της υπέρυθρης φασματοσκοπίας ως μεθόδου για την ανάλυση ενός φάσματος.

Κατόπιν, στο Κεφάλαιο 3, θα ακολουθήσει η παρουσίαση της μεθοδολογίας έρευνας και, ειδικότερα, η διεξαγωγή του πειράματος, όπως αυτό πραγματοποιήθηκε, στο πλαίσιο της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι να προσφέρει χρήσιμα στοιχεία και δεδομένα σχετικά με τον τρόπο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί η φασματοσκοπία (FT-IR) για την ανίχνευση και τον εντοπισμό χημικών υλικών.

Κεφάλαιο 1^ο: Η ιστορία του φυτού ριζάρι

1.1. Το κόκκινο χρώμα και η μακρά ιστορία του

Η χρήση του χρώματος τόσο σε ζωντανούς οργανισμούς όσο και σε άψυχα αντικείμενα έχει μια ιστορία που εκτείνεται κυριολεκτικά χιλιάδες χρόνια πίσω.

Σύμφωνα με τους Roebroeks et al. (2012), υπάρχουν ενδείξεις ότι οι βιότοποι των Νεάντερταλ στην Ευρώπη μπορεί να χρησιμοποιούσαν την κόκκινη όχρα, η οποία είναι ένα οξειδίο του σιδήρου.

Το κόκκινο χρώμα έχει μία χροιά που είναι ευρέως αναγνωρισμένη λόγω του γεγονότος ότι έχει χρησιμοποιηθεί για τόσο μεγάλο χρονικό διάστημα, ενώ, επίσης, είναι πιθανό να είναι το πιο συμβολικό από όλα τα χρώματα που υπάρχουν (Cardon 2007).

Ανεξάρτητα από το πόσο πίσω στον χρόνο πάμε, το κόκκινο χρώμα θα μπορεί πάντα να επικοινωνεί με τις πιο θεμελιώδεις πτυχές της ανθρωπιάς μας. Αυτό συνέβαινε ακόμη και κατά την προϊστορική περίοδο του αρχαίου παρελθόντος της Ευρώπης (Jacob, 2010).

Ίσως το κόκκινο χρώμα αντιπροσώπευε κάτι σημαντικό, όπως μια νέα αρχή ή ένα προειδοποιητικό μήνυμα, ή ίσως ήταν ένα σημάδι υψηλής κοινωνικής θέσης.

Υπήρχε πιθανότητα να υποδήλωνε την έναρξη του γάμου ή την τόλμη στη μάχη. Μπορούμε μόνο να υποθέσουμε εικασίες για το τι αντιπροσωπεύει το κόκκινο χρώμα, αφού δεν έχουμε βιβλιογραφία από τις αγράμματες φυλές που ζούσαν στην αρχαία Ευρώπη για να κατανοήσουμε τους χρωματικούς συνδυασμούς τους (Jacob, 2010).

Παρόλα αυτά, γνωρίζουμε ότι αυτό το χρώμα ήταν πολύ περιζήτητο και είχε μεγάλη απήχηση. Πιθανώς να χρονολογείται από την αρχαιότητα, όταν το κόκκινο ήταν ήδη βασικό χρώμα για την ανθρωπότητα, η επιθυμία να στολίσουμε τον εαυτό μας και τα αγαθά μας με κόκκινο.

Ένα παράδειγμα ορυκτού που έχει διατηρηθεί σε αντικείμενα από την αρχαιότητα είναι η κόκκινη ώχρα.

Υπάρχουν ορισμένες πηγές, όπως αυτές που παράγονται από φυτά και ζώα, που δεν έχουν εξαιρετικά εκτεταμένο χρόνο ζωής, γεγονός που καθιστά δύσκολη την έρευνα της ιστορίας τους.

Το φυτό *Rubia tinctorum*, συχνά γνωστό ως το φυτό ριζάρι, έχει γίνει σεβαστόως μια από τις πιο σημαντικές και ιστορικά σημαντικές πηγές κόκκινης βαφής σε όλη την ιστορία.

Το ριζάρι, μεταξύ άλλων, είχε καθιερωθεί ως η πιο σημαντική και εμπορικά σημαντική φυτική πηγή κόκκινου χρώματος στην Ευρώπη καθ' όλη τη διάρκεια του πρώιμου Μεσαίωνα (Cardon 2007).

Είναι δυνατό να αντιλήσουμε πληροφορίες για την ιστορία αυτής της βασικής καλλιέργειας βαφής εξετάζοντας αντικείμενα που χρονολογούνται από τη νεολιθική και τη ρωμαϊκή εποχή στην Ευρώπη.

1.2. Το ριζάρι

Το *Rubia tinctorum*, γνωστό και ως ριζάρι, είναι ένα φυτό που χρησιμοποιείται ως βαφή για αιώνες, όπως αναφέρεται συχνά σε έργα αλχημείας, κλασικής λογοτεχνίας και αρχαιολογικές έρευνες ιστορικών και αρχαίων υφασμάτων. Υπάρχουν υφάσματα και χρώματα που έχουν χρωματιστεί με ριζάρι που μπορεί να βρεθούν στον τάφο του Τουταγχαμών, στη Σινδόνη του Τορίνο και στους πίνακες του Βερμέερ, όπως αναφέρουν οι Crowfoot και Davies (1941) και Jansen (2017).

Το πώς καλλιεργούσαν, επεξεργάζονταν, εμπορεύονταν και χρησιμοποιούσαν το ριζάρι, ένα υλικό απαραίτητο για τη βαφή είναι θολό και άγνωστο, παρά το γεγονός ότι το φυτό χρησιμοποιούνταν ως βασική βαφή στην Ασία και την Ευρώπη για πολύ καιρό.

Το *R. tinctorum*, που χρησιμοποιείται ευρέως στην Ευρώπη και την Εγγύς Ανατολή, πιθανότατα καλλιεργήθηκε στην Αίγυπτο ήδη από το 1400 π.Χ. (Eastwood

1984) και πιθανότατα προέρχεται από τις στέπες της Μέσης Ανατολής. ή την ευρασιατική στέπα (Cardon, 2007).

Οι παλαιότερες ενδείξεις ότι το ριζάρι χρησιμοποιήθηκε για ανθρώπινη διακόσμηση χρονολογείται από το 3250-2750 π.Χ., όταν μια χάντρα με χρωματιστό βαμβακερό νήμα βρέθηκε στο Mohenjo-daro στην κοιλάδα του Ινδού, σύμφωνα με τον Marshall (1931).

Αυτή ήταν η πρώτη φορά που το ριζάρι πιστεύεται ότι χρησιμοποιήθηκε για ανθρώπινη διακόσμηση. Από την άλλη πλευρά, είναι πολύ απίθανο να ήταν το ίδιο είδος με το *R. tinctorum*, το οποίο διακρίνεται από ποώδη φυτά χαμηλής ανάπτυξης που έχουν λογχοειδή φύλλα και οπισθοδρομική συνήθεια. Μόλις το φυτό φτάσει στην πλήρη ωριμότητά του, θα παράγει άνθη που έχουν ανοιχτό κίτρινο και σχήμα αστεριού, καθώς και σπόρους που έχουν σφαιρικό και μαύρο χρώμα και μοιάζουν με κόκκους πιπεριού.

Αυτά τα μικροσκοπικά αγκάθια που καλύπτουν τους μίσχους του φυτού δεν είναι αρκετά δυνατά για να το κρατήσουν όρθιο για μεγάλο χρονικό διάστημα; Επιπλέον, αυτά τα μικρά αγκάθια μπορούν να φανούν στα περιθώρια των φύλλων του *R. tinctorum*. Όταν πρόκειται για το ριζάρι, οι ρίζες είναι μεγάλες, διακλαδισμένες και σωληνοειδές σε σχήμα. Επιπλέον, έχουν ένα λαμπερό κόκκινο χρώμα.

Με την αλιζαρίνη, την πουρπουρίνη και την ψευδοπουρπουρίνη να είναι οι πιο διαδεδομένες ενώσεις βαφής, το ριζάρι περιέχει δεκαπέντε διακριτές ενώσεις βαφής όταν αναπτυχθούν πλήρως (Cardon, 2007).

Οι ρίζες του ριζαρίου χρησιμοποιούνται για το χρωματισμό προϊόντων. Όταν πρόκειται για τη βαφή υφασμάτων, η αλιζαρίνη είναι η πιο σημαντική από αυτές τις τρεις χημικές ουσίες. Σε σύγκριση με τις φυγόπνες βαφές πουρπουρίνη και ψευδοπουρπουρίνη, έχει σημαντικά μεγαλύτερη διάρκεια δράσης, παρά το γεγονός ότι δεν είναι εξαιρετικά γρήγορο στο φως (MacEvoy, 2016).



Εικόνα 1. Ανατομία του φυτού *R. tinctorum*

Δεν έχουν χρησιμοποιηθεί όλα τα μέλη της οικογένειας Rubiaceae ως βαφικά φυτά στην αρχαιότητα, παρά το γεγονός ότι βρίσκονται σε όλο τον κόσμο, σε κάθε ήπειρο με εξαίρεση την Ανταρκτική.

Στοιχεία της χρήσης της βαφής madder στην αρχαιότητα μπορούν να βρεθούν σε πολλά διαφορετικά μέρη, συμπεριλαμβανομένης της Νότιας Αμερικής, της Ευρώπης, της Κίνας και της Βόρειας Αφρικής (Cardon, 2007).

Μια ποικιλία φυτών που συνδέονται στενά μεταξύ τους, όπως εκείνα που ανήκουν στα γένη *Galium* και *Asperula*, καθώς και η *Rubia peregrina*, που είναι ένας άγριος τύπος ριζαρίου, χρησιμοποιήθηκαν από τους αρχαίους Ευρωπαίους ως βαφές.

Ωστόσο, έχει επίσης υποτεθεί ότι διάφορα φυτικά είδη μπορεί να περιέχουν ποικίλες ποσότητες ενώσεων βαφής ή να αποδίδουν διαφορετικές ποιότητες βαφής. Αν και είναι πολύ κατανοητό ότι οι διαδικασίες βαφής διέφεραν σημαντικά μεταξύ των πολιτισμών, είναι επίσης πιθανό αυτές οι διαφορές να προέκυψαν.

Ακόμη και στην Εγγύς Ανατολή και την Ευρώπη, αναπτύχθηκαν διάφορες διαδικασίες βαφής, προκειμένου να επιτευχθούν τα επιθυμητά αποτελέσματα από την απόκτηση κόκκινων, πορτοκαλιών και μωβ με τη χρήση του ριζαρίου.

Κατά την ύστερη νεολιθική ή την πρώιμη εποχή του Χαλκού, είναι πολύ πιθανό ότι οι Έλληνες ήταν οι πρώτοι που χρησιμοποίησαν το ριζάρι, μαζί με άλλες σημαντικές αρχαίες βαφές που προέρχονται από την Εγγύς Ανατολή και την Ευρώπη.

Υπήρχε μια μεγάλη ποικιλία δυνατοτήτων, συμπεριλαμβανομένων χρωμάτων που προέρχονται από ορυκτά, φυτά, έντομα και μύκητες. Στην πορεία της ιστορίας και της αρχαιότητας, μεγάλες προμήθειες κόκκινου προέρχονταν τόσο από τα κεριά του Παλαιού Κόσμου. Και τα δύο συστατικά προέρχονται από έντομα.

Τα αποξηραμένα σώματα των θηλυκών εντόμων *Allokermes kingii*, τα οποία ζουν σε κόκκινες βελανιδιές σε περιοχές γύρω από τη Μεσόγειο στην Ισπανία, τη Βόρεια Αφρική και την Ανατολική Ευρώπη, χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία της πολύ επιθυμητής και ακριβής βυσσινιάς βαφής, ως *Kermes* (Cardon, 2007). Αυτά τα έντομα βρίσκονται στην περιοχή της Μεσογείου.

Το *Kermes*, που κυριολεκτικά μεταφράζεται σε «βυσσινί» στα αραβικά, ήταν μια βαφή που ήταν ιδιαίτερα περιζήτητη και διακεκριμένη, και δημιουργούσε μια απόχρωση κόκκινου που ήταν ασυνήθιστα λαμπερή (Cardon, 2007). Ο Πλίνιος ισχυρίστηκε ότι οι Ρωμαίοι χρησιμοποιούσαν συχνά την χρωστική ουσία *kermes* ως ένα είδος φόρου τιμής μεταξύ του λαού τους.

Σύμφωνα με τον Walton Rogers (1999), το κερμεσικό οξύ ανακαλύφθηκε σε υφάσματα που ανακαλύφθηκαν στον τάφο Hochdorf, ο οποίος βρίσκεται στη νοτιοδυτική Γερμανία και χρονολογείται από τον έκτο αιώνα κατά την κοινή εποχή.

Η βαφή που είναι γνωστή ως κογγινίλη είναι κατά κύριο λόγο προϊόν της αμερικανικής ηπείρου. Εισήχθη στην Αμερική από τους Ισπανούς το 1600, όταν ο Juan Rodríguez de Coronado είδε τους Αζτέκους να το χρησιμοποιούν.

Παρά το γεγονός ότι η κογγινίλη από την Πολωνία ή την Αρμενία υπήρχε πράγματι στην αρχαία Ευρώπη (Taylor, 1990), φαίνεται ότι αυτοί οι τύποι κογγινίλης δεν είχαν τον ίδιο αντίκτυπο στην επιχείρηση βαφής με αυτόν που εισήχθη από τους Ισπανούς.

Ωστόσο, η ιστορία της χρήσης του ως κόκκινης βαφής από νοτιοαμερικανικούς και μεσοαμερικανικούς πολιτισμούς είναι ασαφής (Cardon, 2007).



Εικόνα 2. Το έντομο *Kermes* και η κογχιλίνη

1.3. Τα βοτανικά χαρακτηριστικά και η κατανομή του ριζαρίου

Υπάρχουν περίπου 450 γένη και 6500 είδη μεγάλων, ξυλωδών φυτών που ανήκουν στην οικογένεια Rubiaceae. Ένα από τα μέλη αυτής της οικογένειας είναι και το ριζάρι, γνωστό και ως *R. tinctorum*.

Σύμφωνα με τους Natali et al. (1995), η πλειοψηφία των δεκατεσσάρων γενών και των εννιακόσια ειδών που αποτελούν τη φυλή του ριζαρίου, που είναι ποώδη πολυετή φυτά.

Πιστεύεται ότι η *Rubia* είναι ένα παλαιότερο γένος από άλλα γένη και αποτελείται από 78 είδη που έχουν ταυτοποιηθεί (Natali et al., 1995). Τα πρώτα απολιθώματα γύρης για το γένος *Rubia* χρονολογούνται από το Μειόκαινο και βρέθηκαν στη Venta del Moro της Ισπανίας (Muller, 1981).

Αυτό συμβαίνει παρά το γεγονός ότι τα γενετικά δεδομένα υποδηλώνουν ότι το θεμέλιο είδος για την οικογένεια Rubiaceae προήλθε σε παλαιότερη εποχή (Natali et al., 1995).

Φαίνεται ότι ορισμένα από τα γένη που αποτελούν αυτή η φυλή προήλθαν κατά τη διάρκεια του Πλειόκαινου, γεγονός που τοποθετεί αυτή τη φυλή στα στρώματα της γεωλογικής ιστορίας που είναι πιο πρόσφατη.

Όχι μόνο το ημι-συρόμενο ποώδες πολυετές *R. tinctorum* έχει λογχοειδή φύλλα και στριμωγμένους μίσχους, αλλά περιέχει επίσης μικρές οπίσθιες ράχες που του επιτρέπουν να προσκολλάται σε άλλα φυτά ή πεζούς.

Η δεύτερη περίοδος ανάπτυξης χαρακτηρίζεται από την εμφάνιση ανοιχτοκίτρινων λουλουδιών σε σχήμα αστεριού που συχνά αναδύονται σε ζευγάρια στις ενώσεις των φύλλων.

Στο δεύτερο μισό του καλοκαιριού ή κατά τις πρώτες εβδομάδες του Οκτωβρίου, οι καρποί που είχαν αρχικά πράσινο χρώμα αρχίζουν να μαυρίζουν. Αυτά τα φρούτα ωριμάζουν στο τέλος του καλοκαιριού. Οι ρίζες του φυτού παραμένουν στο έδαφος καθ' όλη τη διάρκεια του έτους, παρά το γεγονός ότι το ίδιο το φυτό πεθαίνει κάθε χειμώνα.

Οι ρίζες, που έχουν κόκκινο χρώμα και διακλαδίζονται, μπορεί να εκτείνονται σε μεγάλο βάθος στο έδαφος, ίσως να φτάσουν αρκετά πόδια. Μια πιο εις βάθος συζήτηση για τη χημική σύνθεση της βαφής του ριζαρίου, η οποία λαμβάνεται από τις ρίζες του, πρόκειται να παρουσιαστεί στο μέρος που ακολουθεί. Ένας μεγάλος αριθμός στελεχών του *R. tinctorum* είναι διαθέσιμος για αγορά στη σύγχρονη εποχή.

Αρχικά, θα ληφθεί ως παράδειγμα το γνωστό στέλεχος που αναπτύχθηκε στην Ολλανδία στο απόγειο της δημοτικότητας του ριζαρίου. Αντί να απλώνεται μέσω μακρών ριζωμάτων, διατηρεί τις σειρές του με τακτοποιημένο και τακτοποιημένο τρόπο.

Το συγκεκριμένο ριζάρι αναγνωρίστηκε για την υψηλή του ποιότητα πριν από την κατάρρευση της αγοράς madder στα τέλη του 1800 (Cardon, 2007). Τόσο η ποιότητα της βαφής όσο και η κατάσταση του εδάφους συσχετίζονται σαφώς μεταξύ τους.

Ωστόσο, τα πλούσια σε χούμο κιμωλιακά εδάφη στη νότια Γαλλία, για παράδειγμα, παρέχουν ένα πιο λαμπερό κόκκινο από τα αργιλώδη, τα οποία τείνουν να διατηρούν τα χρώματα βαφής στο πορτοκαλί φάσμα (Cardon, 2007). Τα αργιλώδη εδάφη χαρακτηρίζονται από την ικανότητά τους να διατηρούν τις χρωστικές αποχρώσεις.

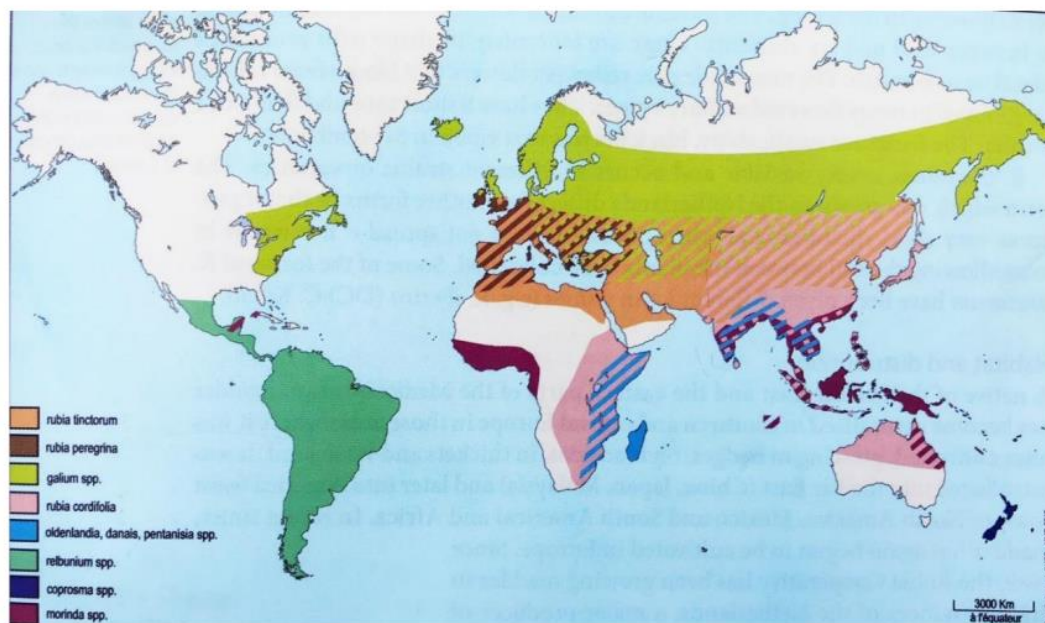
Η έρευνα για τη μορφολογία της γύρης στην οικογένεια Rubiaceae βρίσκεται ακόμη σε σπάργανο. Ωστόσο, οι λίγες πληροφορίες που είναι διαθέσιμες αποκαλύπτουν ότι υπάρχουν αξιοσημείωτες παραλληλισμοί μεταξύ των τριών ευρωπαϊκών ειδών βαφής φυτών.

Η τρέχουσα μελέτη αποκαλύπτει ότι υπάρχουν μικρές αλλά αξιοσημείωτες μορφολογικές παραλλαγές μεταξύ της *Rubia*, του *Galium* και της *Asperula* (Huysmans et al., 2013).

Αυτό συμβαίνει παρά το γεγονός ότι η ικανότητα ακριβούς πληκτρολόγησης της αρχαίας γύρης σε ένα είδος που ανήκει στη φυλή Rubieae εξακολουθεί να αμφισβητείται. Επιπλέον, η ανάλυση γύρης μπορεί να δημιουργήσει δυσκολίες σε ορισμένα ευρωπαϊκά περιβάλλοντα διατήρησης, ιδίως σε καταστάσεις που περιλαμβάνουν βάλτους (Munksgaard, 1981).

Τα μέλη της οικογένειας Rubiaceae, η οποία απαντάται σε όλο τον κόσμο, αποτελούν τον τεράστιο όγκο των φυτών που χρησιμοποιούνται για τη βαφή σε αυτές τις περιοχές.

Είναι δυνατό να βρεθεί το *R. tinctorum* σε όλη τη νότια Ευρώπη, με εξαίρεση τις Βρετανικές Νήσους, τη Βόρεια Αφρική και το Λεβάντε. Η γκάμα του ριζαρίου μπορεί να είναι αρκετά εκτεταμένη λόγω του γεγονότος ότι έχει πολιτογραφηθεί σε μεγάλο αριθμό τοποθεσιών και καλλιεργούνται συχνά στο παρελθόν.



Εικόνα 3. Παγκόσμια κατανομή φυτών της οικογένειας Rubiaceae

Σύμφωνα με τον Cardon (2007), η *Rumia*, το *Galium* και η *Asperula* είναι όλα ενδημικά στην Ευρώπη. Είναι πολύ πιθανό ότι τα φυτά αυτά καλλιεργούνταν και χρησιμοποιήθηκαν ως βαφές ή φαρμακευτικά βότανα ήδη από τη νεολιθική περίοδο.

Από μορφολογική άποψη, είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι καθένα από αυτά τα τρία γένη περιλαμβάνει φυτά βαφής και ότι όλα αυτά τα φυτά μοιράζονται συγκεκριμένα χαρακτηριστικά. Επιπλέον, εκτός από το *R. tinctorum*, υπάρχει μια σειρά από άλλα είδη φυτών που μπορούν να βρεθούν σε όλη την Ευρώπη.

Η *Rubia peregrina* ήταν ένα είδος *Rubia* που θα ήταν διαθέσιμο στους αρχαίους Ευρωπαίους βαφείς πολύ πριν από την Εποχή του Χαλκού. Αυτό συμβαίνει παρά το γεγονός ότι το *R. tinctorum* δεν πιστεύεται ότι είναι ενδημικό στην Ευρώπη, ιδιαίτερα στη Βόρεια Ευρώπη.

Σύμφωνα με τον Cardon (2007), αυτό το ριζάρι είναι ένα πολυετές αειθαλές φυτό που πιστεύεται ότι προέρχεται από τις κεντρικές και νότιες περιοχές της Ευρώπης.

Το άγριο φυτό γνωστό ως *R. peregrina* μπορεί να βρεθεί σε μεγάλους αριθμούς στη νότια περιοχή των Βρετανικών Νήσων και στη νοτιοκεντρική περιοχή της Ευρώπης. Καλλιεργείται, συλλέγεται και χρωματίζεται με τον ίδιο τρόπο όπως το *R. tinctorum*, το οποίο είναι παρόμοιο με τον τρόπο παραγωγής του (Cardon, 2007).

Το *R. peregrina*, από την άλλη πλευρά, διακρίνεται από άλλα είδη *R.* χάρη στο γεγονός ότι περιέχει ψευδοπουρπουρίνη ως κύριο συστατικό βαφής και αλιζαρίνη σε μικρότερο επίπεδο (Cardon, 2007).

Το ριζάρι χρησιμοποιήθηκε ως βαφή από τους Ρωμαίους και τους Αιγύπτιους, σύμφωνα με ορισμένες μαρτυρίες (Cardon, 2007). Επιπλέον, το ριζάρι αναμείχθηκε με άλλα φυτά, κυρίως ξύλο, για να δημιουργήσει τόνους μοβ και μαύρου.

Το *Asperula tinctoria* και το *Galium verum* είναι τα δύο φυτά βαφής που σχετίζονται με αυτό το θέμα λόγω του γεγονότος ότι είναι μέλη της ομάδας βαφής "τύπου ριζαρίου", η οποία περιέχει επίσης μια σειρά από άλλα φυτά βαφής.

Είναι οι λεπτές ρίζες της «ξύλοφυτης» *Asperula tinctoria* που είναι υπεύθυνες για την παραγωγή της κόκκινης βαφής. Παρά το γεγονός ότι ταξινομείται σε διαφορετικό γένος από το είδος *Galium*, θεωρείται συχνά ότι είναι μέλος αυτού του

γένους λόγω του γεγονότος ότι οι ιδιότητες βαφής του είναι τόσο παρόμοιες με εκείνες του είδους *Galium* (Cardon, 2007).

Το φυτό, γνωστό και ως *Galium verum*, είναι ένα φυτό που χρησιμοποιείται ως βαφή και μοιάζει αρκετά με το *R. tinctorum*. Το *G. verum* είναι ένα από τα πολυάριθμα είδη αυτού του γένους που έχουν χρησιμοποιηθεί ως βαφικά φυτά στο παρελθόν (Cardon, 2007). Το *G. verum* είναι ένα από τα είδη που έχουν χρησιμοποιηθεί.

Τα φυτά που ανήκουν στο γένος *Galium* δεν είναι μόνο ικανά να δημιουργήσουν μια κόκκινη βαφή, αλλά είναι επίσης εγγενή στη Σκωτία, τη Σκανδιναβία και την Ευρώπη.

Η αλιζαρίνη, το κύριο συστατικό βαφής του βαφείου, μπορεί να βρεθεί σε μικροσκοπικά επίπεδα σε καθένα από αυτά τα φυτά που ταξινομούνται ως φυτά βαφής τύπου ριζαρίου. Αν και η πουρπουρίνη είναι η πιο σημαντική χρωστική που βρίσκεται σε όλα αυτά τα φυτά, υπάρχουν και άλλες δευτερεύουσες ενώσεις βαφής που υπάρχουν επίσης. Ωστόσο, όταν υπάρχουν σε τόσο μικρές ποσότητες, είναι πρακτικά αδύνατο να εντοπιστούν (Cardon, 2007).

Αναφέρεται ότι καθένα από αυτά τα φυτά έχει την ικανότητα να παράγει ένα ουράνιο τόξο χρωμάτων, που κυμαίνονται από ροζ και βιολετί έως κόκκινα και πορτοκαλί, υπό την προϋπόθεση ότι χορηγούνται με τον κατάλληλο τρόπο. Από την άλλη, το *R. tinctorum* διακρίνεται από όλα αυτά τα άλλα φυτά του τύπου ριζαρίου λόγω της μεγάλης ποσότητας αλιζαρίνης που περιέχει.

1.4. Η χημική δομή

Υπάρχουν ενδείξεις ότι το ριζάρι και άλλες βασικές φυτικές χρωστικές χρησιμοποιήθηκαν στην Ευρώπη ήδη από την Ύστερη Εποχή του Χαλκού και ακόμη πιο πίσω στο χρόνο.

Επειδή η ακριβής χημική σύνθεση του ριζαρίου έχει επίδραση στις τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βαφών και επειδή είναι ένα κρίσιμο συστατικό στη συνεχιζόμενη έρευνα που διεξάγεται στα αρχαία υφάσματα για τον

προσδιορισμό των χρωμάτων που περιέχουν, είναι απαραίτητο να γίνει μια σύντομη ανασκόπηση της χημείας του.

Μια περιγραφή της λειτουργίας των φυτικών βαφών, με ιδιαίτερη έμφαση στο ριζάρι, παρέχεται στις ακόλουθες παραγράφους. Όπως φαίνεται από το *murex purple*, οι βαφές είναι οργανικά μόρια που μπορεί να προέρχονται από ένα ευρύ φάσμα πηγών. Τα φυτά είναι η πιο συχνή πηγή χρωστικών, αν και τα έντομα και τα οστρακοειδή μπορούν επίσης να συμβάλουν στην παραγωγή χρωμάτων.

Οι χρωστικές ουσίες, οι οποίες είναι ανόργανες χρωστικές που παράγονται από ορυκτά, χρησιμοποιούνται συχνά στην παραγωγή κεραμικών και χρωμάτων. Η κόκκινη όχρα, οι ενώσεις χαλκού, το κοβάλτιο, η κιννάβαρη και το λάπις λάζουλι είναι όλα παραδείγματα χρωστικών που χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία του μπλε *ultramarine*. Επειδή οι χρωστικές ουσίες σχηματίζονται από ορυκτά, έχουν διάρκεια ζωής πολύ μεγαλύτερη από αυτή των βαφών.

Αν και είναι αλήθεια ότι η πλειονότητα των χρωστικών ενώσεων αποσυντίθεται με την πάροδο του χρόνου, τα υδρο-βενζοϊκά οξέα που μένουν πίσω όταν οι φλαβονοειδή κίτρινες βαφές αλλοιώνονται μπορεί μερικές φορές να προσφέρουν μια χημική υπογραφή που καταδεικνύει αναμφίβολα την παρουσία αυτής της χρωστικής (Surowiec et al., 2007).

Για να είναι αποτελεσματική η βαφή, απαιτείται οι ίνες να σχηματίσουν χημικούς δεσμούς με τα εκχυλίσματα του φυτού ή του εντόμου. Η αντοχή στο χρώμα των ενώσεων βαφής δεν πρέπει να ξεθωριάζει ή να γίνεται ασαφής και δεν πρέπει να αλλοιώνεται.

Οι ενώσεις βαφής πρέπει να συμμορφώνονται με αυτές τις απαιτήσεις. Οι βαφές δεν πρέπει να αφαιρούνται με πλύσιμο. Οι ερευνητές πιστεύουν ότι οι υδρόφοβες επαφές, οι δεσμοί υδρογόνου ή τα φορτισμένα τμήματα των ινών και τα μόρια της βαφής συνδέονται αμέσως με τις ίνες (Simpson et al., 2001).

Ωστόσο, η ακριβής διαδικασία παραμένει ένα μυστήριο και οι ερευνητές προσπαθούν ακόμη να ανακαλύψουν τον συγκεκριμένο μηχανισμό τους. Σύμφωνα με τους Simpson et al. (2001), ένας άλλος πιθανός λόγος είναι ότι οι ίνες θα υποστούν μια αλλαγή στη δομική τους διάταξη, η οποία θα έχει ως αποτέλεσμα την προσθήκη θέσεων σύνδεσης και μεγαλύτερη συγγένεια για τη βαφή.

Για να δημιουργήσει κάποιος μια σύνδεση με τις ίνες σε σύντομο χρονικό διάστημα, θα χρειαστεί να χρησιμοποιήσει μια συγκεκριμένη μέθοδο για καθένα από τα πολλά είδη βαφών. Για να δημιουργηθεί το λουτρό βαφής, είτε τα φυτά βαφής βράζονται σε νερό είτε μουλιάζονται σε νερό. Μετά από αυτό, οι ίνες βυθίζονται στο διάλυμα βαφής για να ληφθούν άμεσες βαφές.

Επίσης, είναι εφικτή η βαφή απευθείας βαφών σε υφάσματα ή άλλες ίνες. Αυτή είναι μια άλλη επιλογή. Από την άλλη πλευρά, απαιτείται μια πιο περίπλοκη μέθοδος για να έχετε ένα χρωματικό αποτέλεσμα με τις περισσότερες βαφές.

Είναι απαραίτητο να κατεργαστούν πρώτα οι χρωστικές με έναν παράγοντα, ο οποίος μεταβάλλει τις ίνες είτε με χημικό είτε με φυσικό τρόπο, προτού τα μόρια της βαφής μπορέσουν να προσκολληθούν στις ίνες.

Παρά το γεγονός ότι ορισμένες χρωστικές ενώσεις είναι αδιάλυτες στο νερό, είναι δυνατό να διαλυθούν και να αλληλεπιδράσουν με τις ίνες με τη βοήθεια ουσιών, που είναι συχνά μεταλλικά άλατα. Υπό το πρίσμα του γεγονότος ότι πολλές βαφές δεν αφήνουν πίσω τους ανιχνεύσιμα χημικά κατάλοιπα, η ιστορία τους είναι, στην καλύτερη περίπτωση, συγκεχυμένη.

Επιπλέον, λόγω του γεγονότος ότι αυτά τα μέταλλα είναι διαδεδομένα στο έδαφος παντού, μπορεί να είναι δύσκολο να ανακαλυφθούν ακόμη και ίχνη χημικών ουσιών όπως το αλουμίνιο ή τα άλατα σιδήρου σε υφάσματα που έχουν θαφτεί. Υπάρχει έλλειψη σαφήνειας σχετικά με την επικράτηση των ντόπιων σε όλη την Εποχή του Χαλκού (Barber, 1991), αλλά τη στιγμή που έφτασε η Εποχή του Σιδήρου, οι Αιγύπτιοι και οι Έλληνες εξόρυζαν και συνθέταν στυπτηρία (Cardon, 2007).

Ως αποτέλεσμα των υψηλών επιπέδων αλουμινίου που υπάρχουν φυσικά σε ορισμένα φυτά, είναι πολύ πιθανό αυτά τα φυτά να έχουν χρησιμοποιηθεί και ως μυρωδικά.

Τα φυτά που καλλιεργούνται σε εδάφη που είναι άφθονα σε σίδηρο ή αλουμίνιο μπορεί επίσης να έχουν σημαντικές συγκεντρώσεις αυτών των μετάλλων. Κατά συνέπεια, αυτά τα φυτά μπορεί να είναι καλύτερα βαφικά φυτά που έχουν μια μορφή μαρμελάδας που είναι συγκεκριμένη για την τοποθεσία (Strand et al., 2015).

Επειδή αυτές οι βαφές είναι αδιάλυτες στο νερό, πρέπει να μειωθούν σε αλκαλικό περιβάλλον προτού διαλυθούν και εφαρμοστούν σε υφάσματα. Αυτό είναι απαραίτητο για να έχετε το επιθυμητό αποτέλεσμα.

Το χρώμα των ινών θα αλλάξει από λευκό σε μπλε ή μωβ μόλις εκτεθούν στο οξυγόνο αφού αφαιρεθούν από το λουτρό βαφής (Strand et al. 2015; Cardon 2007). Αυτό συμβαίνει όταν οι ενώσεις της βαφής καθιζάνουν μέσα στις ίνες, γεγονός που προκαλεί το χρώμα των ινών να αλλάζει καθ' όλη τη διάρκεια της διαδικασίας.

Τα αλχημικά έργα που έχουν διατηρηθεί από την Κλασική εποχή παρέχουν μια συναρπαστική πηγή πληροφοριών για τις διαδικασίες που εμπλέκονται στη βαφή.

Τόσο ο πάπυρος Leyden όσο και ο Papyrus Graecus Holmiensis, ο οποίος αναφέρεται συχνότερα ως Πάπυρος της Στοκχόλμης, είναι παραδείγματα παπύρων που έχουν επισημανθεί σε συζητήσεις σχετικά με τις διεργασίες βαφής στο παρελθόν.

Αυτά τα δύο γραπτά, που γράφτηκαν στα δημοτικά ελληνικά στην Αίγυπτο περίπου το έτος 300 μ.Χ., παρέχουν μια λεπτομερή περιγραφή των περίπλοκων διαδικασιών που χρησιμοποιούνταν για τη βαφή ενδυμάτων, καθώς και για τον καθαρισμό και την ενίσχυση δαπανηρών λίθων. Και τα δύο αυτά αντικείμενα, που έχουν διατηρηθεί σε εκπληκτικά καλή κατάσταση, σχεδόν σίγουρα προέρχονται από τάφους που λεηλατήθηκαν στη γειτονιά της Θήβας στην Αίγυπτο (Caley, 2008).

Και οι δύο αυτοί πάπυροι μεταφράστηκαν και ερευνήθηκαν από Ευρωπαίους ερευνητές στο δεύτερο μισό του 19ου αιώνα και στις αρχές του 20ου αιώνα, όταν η αλχημεία λάμβανε ολοένα και μεγαλύτερη προσοχή.

Δεδομένου ότι η πλειονότητα των πληροφοριών που περιλαμβάνονται και στα δύο χειρόγραφα αποτελείται από λίστες συνταγών ή διαδικασιών για το θάνατο, είναι αδύνατο να ταξινομηθούν ως μαγική ή μυστικιστική αλχημική βιβλιογραφία (Caley, 2008).

Από την άλλη, αυτοί οι πάπυροι βρέθηκαν σε ένα βιβλίο που στην πραγματικότητα περιείχε τέτοια μαθήματα. και μετά το διάταγμα του Διοκλητιανού του 290 μ.Χ., που διέταξε την καύση αλχημικών έργων (Caley, 2008), είναι πιθανό ότι αυτά τα έγγραφα αποκρύπτονταν.

Ενώ αυτές οι δύο εργασίες φαίνεται να αποτελούν συνέχεια μιας ιστορίας πρακτικών συνταγών που ξεκίνησαν με ασσυριακές σφηνοειδείς πινακίδες γυάλινων συνταγών και επεκτάθηκαν στον Μεσαίωνα, είναι πιθανό ότι αποτελούν σύνθεση τεχνικών και οδηγιών από παλαιότερα έργα που δεν έχουν διασωθεί. Είναι πιθανό ότι είναι το μόνο κομμάτι που συνεχίζει να υπάρχει από το τετράτομο έργο που παρήγαγε ο Ψευδοδημόκριτος για την τέχνη της βαφής (Caley, 2008).

Παρόλο που αυτά τα χειρόγραφα δεν διαθέτουν μαγικές ικανότητες, είναι πολύ πιθανό να περιέχουν γνώσεις για το εμπόριο και την τεχνολογία που μένουν κρυφές.

Μια πληθώρα συμπληρωματικών δεδομένων που σχετίζονται με αυτήν την έρευνα μπορεί να βρεθεί στον Πάπυρο της Στοκχόλμης. Αυτό το υλικό περιλαμβάνει τεχνικές μόλυνσεως που χρονολογούνται από την αρχαιότητα, καθώς και διάφορα σκευάσματα βαφής που χρησιμοποιούν τη ρίζα madder.

Συμπερασματικά, σε σχέση με την αρχαία αλχημεία και τη διαδικασία της βαφής, είναι προφανές ότι το αλχημικό πρότυπο βαφής, το οποίο αποτελούνταν από θερμότητα και pH, επεκτάθηκε σε άλλα υλικά, με τη μεταλλουργική αλχημεία να το χρησιμοποιεί σε μικρότερη ποσότητα.

Για παράδειγμα, ο Πάπυρος της Στοκχόλμης δείχνει ότι οι πολύτιμοι λίθοι χρωματίζονταν με τον ίδιο τρόπο όπως τα υφάσματα. Αυτή η προσέγγιση παρέμεινε αμετάβλητη σε όλη τη διάρκεια του Μεσαίωνα, η οποία χρησίμευσε ως συνεχής σύνδεσμος μεταξύ της διαδικασίας της βαφής και της αλχημείας (Linden, 2003).

Το γεγονός ότι υπάρχουν πολλές πηγές κόκκινης βαφής, καθεμία από τις οποίες έχει τη δική της ξεχωριστή χημεία, προσθέτει έναν επιπλέον βαθμό επιπλοκής στις διαδικασίες βαφής και δοκιμής υφασμάτων.

Υπάρχει πιθανότητα οι πολυάριθμες χρωστικές ενώσεις που είναι διαθέσιμες σε αυτές τις πηγές, ιδιαίτερα στα φυτά, να ποικίλλουν ανάλογα με τη θερμοκρασία και την τεχνική συντήρησης.

Η συνέπεια αυτού είναι ότι, για να το θέσουμε ωμά, η ανάλυση και η ταυτοποίηση μπορεί να είναι δύσκολο να γίνουν. Σύμφωνα με τον Taylor (1999), οι χημικές δομές ορισμένων από αυτές τις χρωστικές ενώσεις είναι αξιοσημείωτα παρόμοιες μεταξύ τους.

Το ριζάρι και το kermes ήταν οι δύο πιο σημαντικές κόκκινες βαφές που ήταν διαθέσιμες σε όλο τον κόσμο, ιδιαίτερα στην Ευρώπη και την Εγγύς Ανατολή.

Υπάρχουν περιορισμένες αποδείξεις ότι στα αρχαιολογικά αρχεία υπήρχαν πολωνικά και αρμενικά κοκίνια, παρά το γεγονός ότι υπάρχουν γραπτές αναφορές για την ύπαρξη και τη χρήση τους.

Ορισμένα υφάσματα, ιδίως εκείνα από τη Σκανδιναβία και τη Σκωτία, έχει ανακαλυφθεί ότι περιέχουν κόκκινες βαφές που παράγονται από τους μύκητες *Boletus* και *Cortinarius*.

Από την άλλη, το αρχαιολογικό τους αρχείο είναι αρκετά περιορισμένο λόγω του γεγονότος ότι είναι φυτά που συλλέγονται άγρια και ότι η διανομή τους είναι περιορισμένη.

Το cochineal του Νέου πλανήτη και το lac της Ινδίας είναι δύο κόκκινες βαφές που υπάρχουν εδώ και πολύ καιρό και έχουν παίξει σημαντικό ρόλο στην ιστορία του πλανήτη.

Αυτά, από την άλλη πλευρά, δεν τα γνώριζαν οι προϊστορικοί Ευρωπαίοι και οι άνθρωποι από την Εγγύς Ανατολή, και ως εκ τούτου δεν παίζουν μεγάλο ρόλο στην έρευνά μας.

Το Kermesic acid ανιχνεύτηκε στην πρώτη κόκκινη βαφή που ανακαλύφθηκε στην Ευρώπη και το kermesic red ήταν ιθαγενές τόσο στην Ευρώπη όσο και στην Εγγύς Ανατολή (Barber, 1991).

Φαίνεται ότι τα φυτά τύπου ριζαρίου ήταν μια μεταγενέστερη εφεύρεση στη διαδικασία παραγωγής βαφής. Ωστόσο, είναι επίσης πιθανό ότι θα ήταν διαθέσιμα σε έναν πρώιμο ευρωπαϊκό πληθυσμό.

Παρά το γεγονός ότι η περιεκτικότητα σε χρωστική ανθρακινόνη του *R. tinctorum* είναι αναμφισβήτητα το πιο σημαντικό οικονομικά και ιστορικά χημικό συστατικό, το βαφείο είναι πραγματικά ένας πολύπλοκος συνδυασμός ενώσεων που έχουν επίσης διερευνηθεί για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα.

Έρευνα που έγινε τα τελευταία χρόνια έχει δείξει ότι η ρίζα του ριζαρίου περιέχει 36 μόρια ανθρακινόνης. Ωστόσο, μόνο 15 από αυτές τις ενώσεις χρησιμοποιούνται για το σκοπό της βαφής (Cardon, 2007).

Η φυσική βαφή, από την άλλη πλευρά, αντλεί μέρος του ζωντανού και ποικίλου χρώματός της από αυτόν τον συνδυασμό χρωστικών ουσιών. Η Lucidin, μια ανθρακινόνη που μπορεί να βρεθεί στο ριζάρι, έχει αποτελέσει το επίκεντρο μιας σημαντικής μελέτης για τον καρκίνο τα τελευταία χρόνια (Nakanishi et al., 2005; Yasui & Takenda, 1983). Λαμβάνεται επίσης ως χρωστική τροφίμων στην Ιαπωνία (Inoue et al., 2009).

Το Lucidin εφαρμόζεται σε κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα, καθώς υπάρχουν ανησυχίες ότι μπορεί να απορροφηθεί από το δέρμα. Επιπλέον, καταναλώνεται ως βαφή τροφίμων.

Σύμφωνα με τους Fotia et al. (2012), έρευνα που διερευνά την πιθανότητα χρήσης αλιζαρίνης ως θεραπεία για καρκίνους των οστών εμφανίζεται στο άλλο άκρο του φάσματος της υγείας. Λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι οι βαφές ριζαρίου έχουν ισχυρή συγγένεια με τα οστά, οι ερευνητές εξετάζουν τη δυνατότητα χρήσης του ριζαρίου ως επιλογή θεραπείας για τον καρκίνο.

Η ικανότητα του ριζαρίου να τονίζει το αναπτυσσόμενο ή κακοήγη οστό έχει οδηγήσει στη χρήση του ως κηλίδα οστών στην παραδοσιακή ιατρική (Schorr et al., 1959). Ωστόσο, η σύγχρονη ιατρική μελετά νέα μονοπάτια για τη διεύρυνση αυτής της επίδρασης βαφής. Το ριζάρι, επίσης, έχει χρησιμοποιηθεί ως λεκές οστών εδώ και αιώνες.

1.5. Η τεχνολογική χρήση του ριζαρίου στην προϊστορική περίοδο

Το ριζάρι είναι μια από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες φυτικές βαφές επειδή μπορεί να παράγει μια ευρεία ποικιλία χρωμάτων, παρά το γεγονός ότι πολλοί άνθρωποι το σκέφτονται σε συνδυασμό με άλλες κόκκινες βαφές.

Το ριζάρι, το ξύλο (*Isatis tinctoria*) και το *Reseda luteola* θεωρούνται συχνά ως η «πρωταρχική χρωματική τριάδα» στον κόσμο των βαφικών φυτών. Κάθε ένα από αυτά τα φυτά συνεισφέρει μια μοναδική απόχρωση κόκκινου, μπλε και κίτρινου στο συνολικό χρωματικό φάσμα.

Λόγω του γεγονότος ότι αυτά τα φυτά καλλιεργούνταν εκτενώς και χρησιμοποιήθηκαν στην πλειονότητα της Ευρώπης και της Εγγύς Ανατολής από την αρχαιότητα έως τους ιστορικούς χρόνους, είναι λογικό να υποθέσουμε ότι δεν ήταν δύσκολο να αποκτηθούν.

Το ξύλο, το οποίο κατασκευάζεται επί του παρόντος ως βιώσιμη και τοπικά προερχόμενη χρωστική indigo, έχει αποτελέσει αντικείμενο ενδιαφέρουσας έρευνας σχετικά με τις αρχαίες διεργασίες βαφής (Hartl et al. 2015).

Όπως δήλωσαν οι Zohary και συνεργάτες (2012), η χημική ουσία χρωστικής που είναι γνωστή ως indigotin έχει ανακαλυφθεί σε μια σειρά από αρχαιολογικούς χώρους που χρονολογούνται από τη νεολιθική περίοδο στο Catalhöyük, το οποίο βρίσκεται στη σημερινή χώρα της Τουρκίας.

Το μπλε χρώμα ήταν προφανώς σημαντικό για πολλούς διαφορετικούς πολιτισμούς. Για να αποκτήσουν μωβ απόχρωση στα υφάσματα, χρησιμοποιούνταν συχνά το ξύλο και η μαντίλα. Αυτό οφειλόταν στο γεγονός ότι η γνήσια μωβ βαφή ήταν τόσο δαπανηρή όσο και δύσκολη. Τα φύλλα, τα άνθη και οι σπόροι του φυτού συγκόλλησης παράγουν μια κίτρινη απόχρωση που είναι διαφανής, παρά το γεγονός ότι υπάρχουν πολλές εναλλακτικές πηγές κίτρινης βαφής (Gleba & Ulla, 2012).

Οι αρχαιολόγοι δεν αναμένουν να ανακαλύψουν σημαντική ποσότητα κίτρινου χρώματος στα τεχνουργήματα, καθώς τα φλαβονοειδή συστατικά των κίτρινων χρωστικών δεν είναι τόσο σταθερά όσο τα φλαβονοειδή συστατικά άλλων χρωστικών ενώσεων (Gleba & Ulla, 2012).

Υπήρχαν πιο βασικές πηγές βαφής, αλλά λόγω της σπανιότητάς τους, ήταν είτε κοινωνικά είτε γεωγραφικά περιορισμένες. Σύμφωνα με τον Casselman (2001), οι βαφές λειχήνων ήταν ιστορικά εξέχουσες στη Σκανδιναβία, τη Βρετανία και τη Σκωτία. Αυτές οι βαφές ήταν υπεύθυνες για τη δημιουργία χρωμάτων όπως το καφέ, το μπλε και το μωβ.

Σύμφωνα με τους Marinova & Riehl (2009), ο καρθάκος, ο οποίος ήταν τεχνικά γνωστός ως *Carthamus tinctorius* και χρησιμοποιήθηκε ως κίτρινη ή πορτοκαλί βαφή, ήταν μια καλλιέργεια που ήταν πιο διαδεδομένη στην Εγγύς Ανατολή από ό,τι στην Ευρώπη. Οι άνθρωποι που ήταν εύποροι και διάσημοι ήταν οι

μόνοι που μπορούσαν να αγοράσουν το μυθικό μωβ Tyrian, το οποίο παρήχθη από διάφορα είδη αχιβάδας murex (Barber, 1991).

Η βαφή Madder χρησιμοποιήθηκε αρχικά από τους αρχαίους Αιγύπτιους, Έλληνες και Ρωμαίους, σύμφωνα με τον Walton Rogers (2003).

Ο Walton Rogers (2003) υποστηρίζει ότι η κόκκινη βαφή ήταν το πιο κοινό είδος βαφή που χρησιμοποιήθηκε στον αρχαίο κόσμο. Το Kermes, το πολωνικό cochineal και το Armenian cochineal είναι μερικές από τις άλλες βαφές που μπορούν να βρεθούν στην περιοχή γύρω από το όρος Αραράτ.

Το ριζάρι ανακαλύπτεται κυρίως σε υφάσματα αντίκες. Ωστόσο, υπάρχουν κάποια λογοτεχνικά στοιχεία ότι το ριζάρι ή φυτά με ιδιότητες παρόμοιες με το ριζάρι χρησιμοποιήθηκαν ως φαρμακευτικές θεραπείες, ακόμη και στα καλλυντικά (Van Elslande et al., 2008).

Στην αρχαία Ευρώπη και την Εγγύς Ανατολή, η κατασκευή υφασμάτων ήταν σχεδόν σίγουρα μια οικογενειακή επιχείρηση. Ωστόσο, οι επαγγελματίες θα είχαν αναπτύξει και διαθέσουν στην αγορά περισσότερα υφάσματα υψηλής ποιότητας. Τα υφάσματα είναι απαραίτητα για όλους τους πολιτισμούς τόσο για χρηστικούς όσο και για αισθητικούς λόγους.

Για τον χρωματισμό αυτών των ειδών υφασμάτων υψηλής ποιότητας, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν βαφές κύρους όπως το μωβ Tyrian ή το κόκκινο Kermes.

Υπάρχει μεγάλη πιθανότητα το ύφασμα που έχει χρωματιστεί με ριζάρι να κατηγοριοποιηθεί τόσο ως είδος πολυτελείας όσο και ως χρηστικό οικιακό αντικείμενο. Είναι πιθανό ότι η αξία κύρους του ριζαρίου βασιζόταν λιγότερο στην έλλειψη ή την αξία του φυτού βαφής και περισσότερο στην τεχνική και την ικανότητα του βαφείου. Αυτό είναι κάτι που θα επιχειρήσει να καταδείξει το πειραματικό συστατικό αυτής της διατριβής.

Η χρήση ενός αριθμού φυτών που σχετίζονται με το ριζάρι για το θάνατο ήταν μια διαδεδομένη πρακτική στην αρχαία Ευρώπη. Ένα αξιοσημείωτο παράδειγμα είναι το πολυετές φυτό που είναι γνωστό ως «γυναικείο στροβιλιστό» (Galium verum).

Αυτό το φυτό έχει μακρά ιστορία χρήσης, κυρίως ως φυτό βαφής και αφροδισιακό, και βρήκε ακόμη και τη Σκανδιναβία. Είναι πιθανό ότι το χρώμα της βαφής που παράγει το γυναικείο άχυρο κρεβατιού μπορεί να χαρακτηριστεί ως κίτρινο, πορτοκαλί ή κόκκινο, ανάλογα με την πηγή που εξετάζεται.

Η απεικόνιση των βαφικών φυτών που προέρχονται από την αρχαία Ευρώπη είναι πολύ λεπτομερής. Στην αρχαιότητα, οι βαφές παρασκευάζονταν από μια μεγάλη ποικιλία φυτικών, ζωικών και ορυκτών πηγών. Ο αριθμός τους ήταν εκατοντάδες. Οι συνδυασμοί αυτών ήταν μάλλον συχνοί και οι διαδικασίες βαφής που προέκυψαν από αυτούς μπορεί να είναι αρκετά χρονοβόρες και περίπλοκες.

Σύμφωνα με τον Caley (2008), οι πάπυροι του Leyden και της Στοκχόλμης εκτός από άλλους παπύρους παρέχουν στοιχεία ότι ορισμένες περιοχές ή βαφείς συνδέονταν με εξαιρετικά μικρές παραλλαγές κάθε χρώματος.

Υπάρχουν αρκετές βαφές που περιγράφονται σε παλαιότερα κείμενα, αλλά δεν είμαστε ακόμα σίγουροι για το τι είναι. Επιπλέον, ο ακριβής χρόνος και η τοποθεσία της ανακάλυψης αυτών των πηγών βαφής στην Ευρώπη και την Εγγύς Ανατολή αποτελούν επίσης θέματα συζήτησης.

Το ζήτημα του πώς το ριζάρι έφτασε στην Ευρώπη είναι ένα θέμα που συζητείται έντονα. Στην πειραματική φάση της παρούσας διατριβής θα διερευνηθούν και οι διαδικασίες μαράντισης, οι οποίες αποτελούν ουσιαστικό συστατικό της έρευνας για τη βαφή.

Όταν πρόκειται για τη στερέωση των χρωμάτων βαφής, η διαδικασία που αναφέρεται ως "μόρφωμα" περιλαμβάνει την προσθήκη ενός ορυκτού ή μεταλλικού άλατος.

Η βαφή της ρίζας του ριζαρίου είναι ένα εξαιρετικό παράδειγμα του τρόπου με τον οποίο το είδος του μυρμηγκιού που χρησιμοποιείται μπορεί να έχει επίδραση στο χρώμα που παράγεται στο λουτρό βαφής.

Συγκεκριμένες αποχρώσεις μπορούσαν να επιτευχθούν μόνο με τη χρήση ορισμένων τεχνικών βαφής, οι οποίες ήταν οι μόνες διαθέσιμες μέθοδοι. Αυτές οι μέθοδοι βαφής περιγράφονται από τους Grierson (1986), Goodwin (1982), Casselman (2001) και Dean (2014) αντίστοιχα.

1.6. Έρευνες γύρω από την χρήση του ριζαρίου

Εκτός από τα χημικά συστατικά που έχουν βρεθεί στη ρίζα του ριζαρίου (Jager 2006; Nakanishi et al 2005), έχει διεξαχθεί σημαντικός αριθμός ερευνών σχετικά με τη διάδοση του ριζαρίου (Sepaskhah & Beirouti 2009).

Αυτή η έρευνα έχει επηρεαστεί από μεγάλο αριθμό άρθρων που προηγήθηκαν. Οι προαναφερθείσες μελέτες woad χρησίμευσαν ως πηγή έμπνευσης για τη δική μου έρευνα και η Anna Hartl (Hartl et al. 2015) ήταν αυτή που επηρέασε την τεχνική.

Μια ποικιλία τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν από τη Hartl και τους συναδέλφους της στην Υπηρεσία Πολιτιστικής Κληρονομιάς της Ολλανδίας και στο Πανεπιστήμιο Φυσικών Πόρων και Επιστημών της Ζωής στη Βιέννη για τη βαφή φυτών στο παρελθόν έχουν οδηγήσει στην παραγωγή συναρπαστικών δεδομένων για τις πολλές διαδικασίες βαφής που χρησιμοποιήθηκαν στο παρελθόν.

Μέσω της καλλιέργειας ξύλου, της κλώσης υφασμάτων και του πειραματισμού με διάφορες τεχνικές βαφής, η διαδικασία του Hartl εξαρτιόταν σημαντικά από τη δοκιμή και το σφάλμα για να προσδιοριστεί ποια μέθοδος ήταν η πιο επιτυχημένη.

Η Hartl και οι συνάδελφοί της δίνουν στατιστικά στοιχεία για τα συστατικά βαφής των υφασμάτων της Εποχής του Σιδήρου από το Hallstatt και γενικά προσεγγίζουν τα αρχαία ευρωπαϊκά υφάσματα με κριτική ματιά. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι είναι πιο αυστηρές από ακαδημαϊκό επίπεδο από πολλές άλλες πηγές που είναι πιο εύκολα διαθέσιμες.

Το Natural Dyes, ένα βιβλίο που γράφτηκε από τον Dominique Cardon το 2007, περιλαμβάνει μια παρουσίαση πηγών βαφής από όλο τον κόσμο.

Η προσέγγισή της στη συλλογή τεχνικών βαφής από όλο τον κόσμο ως εθνογραφία είναι συναρπαστική και ενθαρρυντική, παρόλο που η Cardon δίνει σε μεγάλο βαθμό χημικές και βοτανικές πληροφορίες για διάφορα φυτά βαφής και εστιάζει στην ιστορική χρήση τους και όχι στα αρχαιολογικά στοιχεία.

1.7. Η χρήση του ριζαρίου

Εκτός από την ιστορική του αξία ως τεχνικό αντικείμενο, το ριζάρι μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για διάφορους πρακτικούς λόγους. Αντίστοιχη έχει αυξηθεί η επιθυμία για φυσικές αποχρώσεις που είναι επίσης φιλικές προς το περιβάλλον, γεγονός που οδήγησε και στην παραγωγή του ριζαρίου.

Τα τελευταία χρόνια, έχει αυξηθεί η εστίαση στην έρευνα σχετικά με τις παραδοσιακές βαφές και τις τεχνικές βαφής που χρονολογούνται από την αρχαιότητα (Ozen et al., 2014; Yusef et al., 2017).

Είναι πιθανό ότι η ποσότητα της διαδικτυακής λαογραφίας και των λανθασμένων πληροφοριών γύρω από τις αρχαίες ευρωπαϊκές τεχνολογίες, όπως η βαφή, μπορεί να διαλυθεί με την υποστήριξη πιο εις βάθος και επιστημονικών ερευνών για την προέλευση αυτών των φυτών βαφής.

Δυστυχώς, οι πληροφορίες που παρέχονται από Κέλτικους αναπαραστάτες και άλλα άτομα που ενδιαφέρονται για την ευρωπαϊκή καταγωγή δεν καταγράφονται πάντα προσεκτικά, παρά το γεγονός ότι μπορεί να είναι διασκεδαστικές και χρήσιμες κατά καιρούς.

Ενδεικτικά, ο Roberts (2017) αναφέρει ότι η ιστορία του ριζαρίου δείχνει ότι οι Κέλτες τάζαν τα άλογα και τα γεράκια με ριζάρι για να τους κάνουν κόκκινα δόντια και ράμφη.

Ο Chamberlain (1944) έχει κάνει μελέτες που έχουν δείξει ότι το ριζάρι έχει τη δυνατότητα να χρωματίσει τα μακριά οστά των ζώων, παρέχοντας εγκυρότητα σε αυτόν τον αστικό μύθο.

Κεφάλαιο 2^ο: Η φασματοσκοπία ως μέθοδος ανάλυσης

2.1. Η ανάλυση με τη φασματοσκοπία FT-IR

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία είναι μια τεχνική που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη διερεύνηση της χημικής σύστασης τόσο των οργανικών όσο και των ανόργανων ουσιών. Τα είδη συνδετικού, βερνικιού, κόλλας, επικάλυψης και χρωστικής περιλαμβάνονται σε αυτή την κατηγορία.

Επιπλέον, περιλαμβάνονται και περιλαμβάνονται προϊόντα διάβρωσης, άλατα και άλλες ανόργανες ενώσεις. Αφού ολοκληρωθεί η ανάλυση, το τελικό αποτέλεσμα είναι ένα φάσμα που δείχνει την αναλογία εκπομπής και απορρόφησης που παρουσιάζει το δείγμα σε σχέση με το μήκος κύματος (cm^{-1}) που χρησιμοποιήθηκε για την υπέρυθρη διερεύνηση (Booyens & Thantsha, 2014).

Μπορεί να είναι δύσκολο να κατανοήσουμε το φάσμα που παράγεται όταν οι κανονικές καμπύλες εκπομπής και απορρόφησης των εξαρτημάτων αλληλεπιδρούν μεταξύ τους.

Υπό το πρίσμα αυτό, είναι σημαντικό να γίνει μια προκαταρκτική επιλογή των σωματιδίων που πρόκειται να επιθεωρηθούν χρησιμοποιώντας το στερεομικροσκόπιο με βάση τη χρωματική ποικιλία που διαθέτουν.

Ωστόσο, είναι πιθανό ότι απαιτείται εκχύλιση με διαλύτη για υλικά που περιλαμβάνουν τόσο οργανικά όσο και ανόργανα συστατικά που συνδυάζονται μεταξύ τους.

Η ανάλυση φασματοσκοπίας υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (φασματοσκοπία FTIR) είναι μια μέθοδος αναλυτικής δοκιμής που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της σύνθεσης οργανικών, πολυμερών και ακόμη και ανόργανων ουσιών αντίστοιχα (Booyens & Thantsha, 2014).

Η τεχνική φασματοσκοπίας υπέρυθρων μετασχηματισμού Fourier (FTIR) είναι μια μέθοδος που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να εξακριβωθεί η χημική σύνθεση ενός προϊόντος.

Η αναλυτική συσκευή είναι σε θέση να εξάγει υπέρυθη ακτινοβολία από δείγματα αφού είναι ικανή να συλλέγει και να παράγει μικρή ποσότητα ακτινοβολίας. Η ικανότητα του δείγματος να απορροφά ακτινοβολία έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μοριακών δονήσεων ή περιστροφών για το δείγμα.

Αυτή η μέθοδος είναι πολύ χρήσιμη για τη χημική ταυτοποίηση, καθώς το σήμα εξόδου του ανιχνευτή αντανακλά το μοριακό αποτύπωμα του δείγματος. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι κάθε χημική δομή ή μόριο δημιουργεί το δικό του μοναδικό φασματικό αποτύπωμα.

Η ανάλυση των υλικών ξεκινά συχνά με την ανάλυση υπέρυθρων μετασχηματισμού Fourier (FTIR), η οποία μερικές φορές αναφέρεται ως φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier.

Αυτό είναι το πρώτο βήμα της ανάλυσης υλικών. Για τους σκοπούς του ποιοτικού ελέγχου στην αξιολόγηση των υλικών που παράγονται σε μια ποικιλία βιομηχανιών, είναι μια τεχνική που υπάρχει εδώ και πολύ καιρό.

Μεταξύ των εφαρμογών της υπέρυθρης φασματοσκοπίας μετασχηματισμού Fourier για τον προσδιορισμό της σύνθεσης του προϊόντος περιλαμβάνονται οι ακόλουθες: Η ανάλυση σύνθεσης προϊόντος FTIR χρησιμοποιείται κυρίως για τους ακόλουθους σκοπούς:

Οι ακόλουθες είναι οι κύριες εφαρμογές για τις οποίες χρησιμοποιείται η εξέταση FTIR της σύνθεσης του προϊόντος (Booyens & Thantsha, 2014):

- Απαιτείται αναγνώριση και περιγραφή άγνωστων υλικών, ανεξάρτητα από το εάν τα εν λόγω υλικά είναι μεμβράνες, στερεά, σκόνες ή υγρά.
- Διερευνάται το υλικό για την παρουσία σωματιδίων, ινών, σκόνης ή υγρών που μπορεί να είναι μολυσμένα πάνω ή μέσα σε αυτό
- Κατά τη διάρκεια των ερευνών ανάλυσης αστοχίας, η ανίχνευση οξείδωσης, διαχωρισμού ή μη σκληρυνθέντων μονομερών εξυπηρετεί τον στόχο του προσδιορισμού των προσθέτων αφού αυτά διαχωριστούν από τη μήτρα του πολυμερούς, έτσι ώστε να μπορούν να αναγνωριστούν τα πρόσθετα.

Εκτός από το ότι είναι ευεργετική για την αξιολόγηση ανόργανων χημικών ουσιών, η τεχνολογία φασματοσκοπίας υπέρυθρων μετασχηματισμού Fourier (FTIR) είναι επίσης χρήσιμη για την έρευνα οργανικών μορίων.

Μπορεί κανείς να συμπεράνει τη χημική δομή μιας ουσίας αναλύοντας τον χημικό δεσμό και τη σύστασή της. Αυτή η μέθοδος αναφέρεται ως ανάλυση χημικής δομής.

Όσον αφορά τα υλικά, η προσέγγιση υπέρυθρων μετασχηματισμού Fourier (FTIR) εφαρμόζεται τόσο σε οργανικές όσο και σε ανόργανες ουσίες. Επιπλέον, αυτή η μέθοδος έχει τη δυνατότητα να προσδιορίσει τις λειτουργικές ομάδες και τα ζεύγη ομοιοπολικών δεσμών που υπάρχουν σε ένα υλικό.

Η μέθοδος υπέρυθρης φασματοσκοπίας μετασχηματισμού Fourier (FTIR) έχει τη δυνατότητα να αποκαλύψει τη δομή του υλικού εξετάζοντας την απορρόφηση φωτός του υλικού καθώς και τις αποκρίσεις διαφορετικών χημικών συστατικών στο υπέρυθρο φως.

Αυτή η μέθοδος, η οποία είναι γνωστή ως «φασματοσκοπία απορρόφησης», έχει ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, μία από τις οποίες είναι η χρήση μονοχρωματικού φωτός ή η στίλβωση μιας δέσμης φωτός που έχει περιορισμένη ομάδα συχνοτήτων.

Αυτή η τεχνική χρησιμοποιεί μια δέσμη που είναι ικανή για πολλές συχνότητες, η οποία χρησιμοποιεί το γεγονός ότι διαφορετικές συχνότητες έχουν διαφορετικά αποτελέσματα στο υλικό. Μέσω της χρήσης αυτής της μεθόδου, η σύνθεση μιας άγνωστης ουσίας μπορεί να προσδιοριστεί με μεγάλη ακρίβεια.

Αντίθετα, η προσέγγιση FTIR μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του επιπέδου φθοράς του υλικού. Όταν τα υλικά υποβάλλονται σε δοκιμή, χρησιμοποιούνται είτε επιταχυνόμενες είτε συνθήκες πραγματικού χρόνου.

Αυτός ο τρόπος διαχείρισης των ρύπων μπορεί να είναι επωφελής για μια ποικιλία προϊόντων, συμπεριλαμβανομένων των φαρμάκων, των ιατρικών συσκευών και των πρώτων υλών.

2.2. Αρχή για τη διεξαγωγή της ανάλυσης της φασματοσκοπίας FT-IR

Όταν πρόκειται για το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα, η υπέρυθρη περιοχή σχετίζεται με την ενέργεια που σχετίζεται με το μεγαλύτερο μέρος των μοριακών δονήσεων.

Η υπέρυθη φασματοσκοπία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση τόσο οργανικών όσο και ανόργανων ενώσεων. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι λειτουργικές ομάδες που ανήκουν σε αυτήν την κατηγορία ορίζονται από δεσμούς που έχουν θεμελιώδεις συχνότητες δόνησης στην υπέρυθη περιοχή, δηλαδή στην περιοχή mid-IR που εκτείνεται από 4000 έως 450 cm^{-1} (Bates, 1976).

Οι πιο χρήσιμες ζώνες υπέρυθρων είναι εκείνες που είναι πάνω από 1500 cm^{-1} αφού αυτή είναι η περιοχή όπου γίνεται η απορρόφηση των λειτουργικών ομάδων. Οι υπέρυθρες ζώνες που είναι κάτω από 1500 cm^{-1} είναι μοναδικές για κάθε χημική ουσία και επομένως αναφέρονται ως το δακτυλικό αποτύπωμα αυτής της ουσίας.

Αυτή η περιοχή έχει έναν αριθμό κορυφών που ταιριάζουν με λειτουργικές κατηγορίες, οι οποίες μπορεί να είναι χρήσιμες για την αναγνώριση δειγμάτων που διαφορετικά θα ήταν εντελώς άγνωστα. Για τους σκοπούς της διεξαγωγής μελετών FT-IR, είναι δυνατή η χρήση μικροσκοπίου σε συνδυασμό με φασματόμετρο FT-IR.

Η εν λόγω προσέγγιση αναφέρεται ως υπέρυθη μικροσκοπία μετασχηματισμένης πεδίου. Και οι δύο τεχνολογίες καθιστούν δυνατή τη διεξαγωγή αναλύσεων δειγμάτων σε τρόπους εκπομπής και ανάκλασης, καθώς και τη χρήση μιας ποικιλίας διαφορετικών διεργασιών ταυτόχρονα.

2.3. Μέθοδος εκπομπής και μέθοδος ανάκλασης

Τα ευρήματα της ανάλυσης που πραγματοποιείται με την τεχνική εκπομπής καθορίζονται από το μέγεθος του δείγματος καθώς και από το είδος του υλικού. Η εξέταση των υλικών μπορεί να γίνει με μια ποικιλία μεθόδων, όπως φιλμ μεταξύ δύο πλακών, σε υποστηριζόμενες πλάκες, διαλυμένες σε κατάλληλο διαλύτη ή συνδυασμένες και συμπιεσμένες σε σφαιρίδιο KBr μεταξύ άλλων επιλογών. Μια πρόσθετη επιλογή για την ανάλυση του μικροδείγματος είναι η χρήση μιας αντικειμενοφόρου πλάκας από χλωριούχο νάτριο.

Δείγματα που είναι ετερογενή, καθώς και σκόνες και στερεά που έχουν τραχιές επιφάνειες, είναι συχνά κατάλληλα για την προσέγγιση ανάκλασης. Σε περίπτωση που υπάρχει επαρκές υλικό προς ανάλυση, ο συνδυασμός

φασματοσκοπιών MIR και FIR ή FTIR έχει τη δυνατότητα να βοηθήσει στην αναγνώριση ενός ευρέος φάσματος υλικών (Bates, 1976).

Μια ποικιλία διαφορετικών μεθόδων προετοιμασίας έχουν χρησιμοποιηθεί μέχρι αυτό το σημείο για το σκοπό της διεξαγωγής μικροσκοπικής έρευνας FT-IR.

2.4. Καταστρεπτική και μη καταστρεπτική τεχνική

Για τους σκοπούς της διεξαγωγής ερευνών υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FT-IR) με χρήση φασματόμετρου και μικροσκοπίου, είναι απαραίτητο να έχουμε ένα μικροδείγμα της ουσίας που ερευνάται.

Θα μπορούσε να πει κανείς ότι η διαδικασία είναι μικροκαταστροφική αν την δει κανείς από αυτή την οπτική γωνία.

Προκειμένου να πραγματοποιηθεί επιφανειακή, μη καταστροφική έρευνα σε χρωστικές ουσίες, είναι δυνατή η τροποποίηση ενός εξωτερικού εξοπλισμού που χρησιμοποιείται για εκτιμήσεις ανακλαστικότητας (Fod et al., 1996).

Κατά τη διαδικασία μέτρησης της ανάκλασης, η προσέγγιση FT-IR δεν προκαλεί σωματική βλάβη.

2.5. Όρια χρήσης και εφαρμογής της φασματοσκοπίας FT-IR

Με τη χρήση της μεθόδου FT-IR, δεν είναι δυνατό να εντοπιστούν χρωστικές ουσίες που έχουν χημική δομή συγκρίσιμη με αυτή της μαστίχας και των ενώσεων σανταλόξυλου. Επιπλέον, μοναδικές κορυφές διαφόρων συστατικών που συνδυάζονται με πολύπλοκο τρόπο μπορεί να επικαλύπτονται μεταξύ τους.

Για παράδειγμα, το γεγονός ότι οι ανόργανες ενώσεις έχουν πολύ μεγαλύτερες απορροφήσεις από τις οργανικές είναι ένας από τους παράγοντες που καθιστούν ιδιαίτερα δύσκολη τη μελέτη των χρωστικών χρωμάτων, τα οποία αποτελούνται τόσο από οργανικά όσο και από ανόργανα συστατικά (Fodor et al., 1996).

Επιπλέον, όταν τα ανόργανα και τα οργανικά συστατικά συνδυάζονται κατά τη διάρκεια της παρατεταμένης διαδικασίας διάσπασης, μπορεί να είναι δύσκολο να τα αναγνωρίσουμε. Ωστόσο, τα αποτελέσματα της διαδικασίας αποσύνθεσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αναγνώριση του συνδετικού (Davis & Mauer, 2010).

Συμπερασματικά, ενώ η φασματοσκοπία υπερύθρων μετασχηματισμού Fourier (FT-IR) δεν μπορεί να κάνει ποσοτική ανάλυση, μπορεί να καθορίσει τη συγκέντρωση διαφόρων συστατικών σε ένα δείγμα αναλύοντας την ποσότητα φωτός που απορροφά κάθε συστατικό.

2.6. Πλεονεκτήματα της φασματοσκοπίας FT-IR

Όταν χρησιμοποιείται η υπέρυθη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier (FT-IR), ένα από τα πιο σημαντικά πλεονεκτήματα είναι ότι μπορεί ταυτόχρονα να χαρακτηρίσει χημικά και να εντοπίσει χωρικά (χαρτογράφηση/απεικόνιση micro-FT-IR) σε ένα δεδομένο δείγμα τόσο οργανικά όσο και ανόργανα υλικά, είτε είναι κρυσταλλικά ή άμορφα.

Αυτά τα υλικά περιλαμβάνουν συνδετικό υλικό, βερνίκι, κόλλα, επίστρωση, χρωστική ουσία, προϊόν διάβρωσης, αλάτι και ούτω καθεξής.

Συγκεκριμένα σε σχέση με τη μέθοδο υπερύθρων μετασχηματισμού Fourier (Davis & Mauer, 2010):

1. Έχει καλή απόδοση όταν πρόκειται για την αναγνώριση πολύπλοκων μιγμάτων πολύ μικρού μεγέθους
2. Καθιστά δυνατή τη διαφοροποίηση μεταξύ ειδών που έχουν κοινά χημικά χαρακτηριστικά, όπως οργανικά κεριά, μέταλλα, χρωστικές ουσίες, αποξηραμένα έλαια και άλλες συγκρίσιμες ουσίες.
3. Ανιχνεύει δείγματα που περιλαμβάνουν συστατικά που είναι κρυσταλλικά και άμορφα

Προκειμένου να βοηθηθεί η ερμηνεία των φασμάτων, είναι δυνατή η χρήση βιβλιοθηκών που περιλαμβάνουν τυπικά φάσματα αναφοράς καθώς και πρόσθετη βιβλιογραφία.

2.7. Εφαρμογή της φασματοσκοπίας FT-IR

Για τον σκοπό της εξαγωγής του ριζαρίου, μια διασπορά φυτικής ύλης που βασιζόταν στο νερό βράστηκε για δέκα λεπτά και στη συνέχεια αφέθηκε να παραμείνει για είκοσι τέσσερις ώρες.

Σε θερμοκρασία εκατό βαθμών Κελσίου για μία ώρα, δείγματα από μαλλί και βαμβάκι χρωματίστηκαν χρησιμοποιώντας το εκχύλισμα ως χρωστικό υγρό.

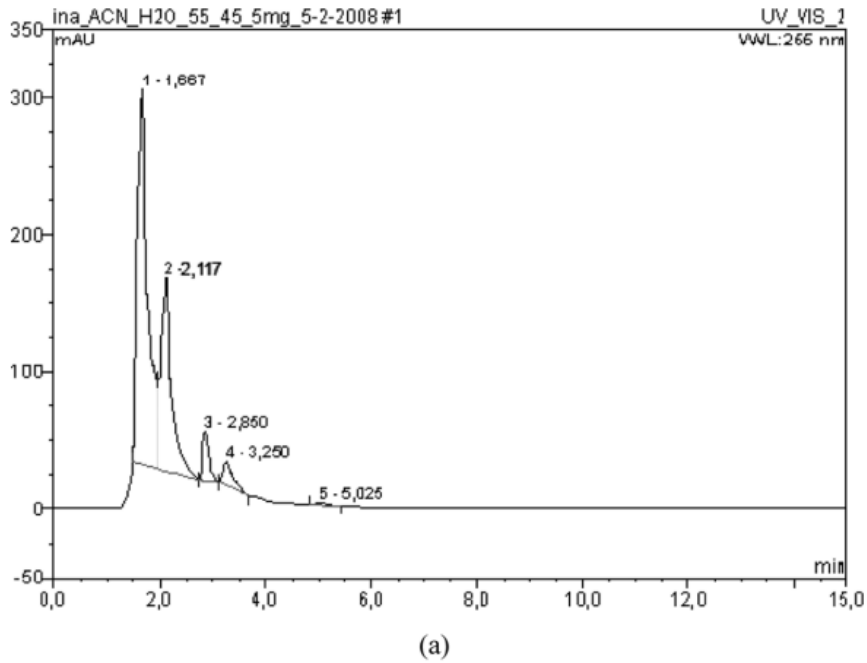
Τόσο η μέθοδος εκχύλισης όσο και η τεχνική του διαχωρισμού χρησιμοποιήθηκαν για να εξακριβωθούν οι διαφορετικές βαφές που χρησιμοποιήθηκαν στη διαδικασία χρωματισμού ενός υφάσματος που παρήχθη στην περιοχή της Δυτικής Μακεδονίας της Ελλάδας στις αρχές του 20ου αιώνα (Zarkogianni et al., 2009).

Μετά τον διαχωρισμό που αποκτήθηκε με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC), το παλιό δείγμα υποβλήθηκε σε φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR) προκειμένου να επιβεβαιωθούν περαιτέρω τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη HPLC (Zarkogianni et al., 2009).

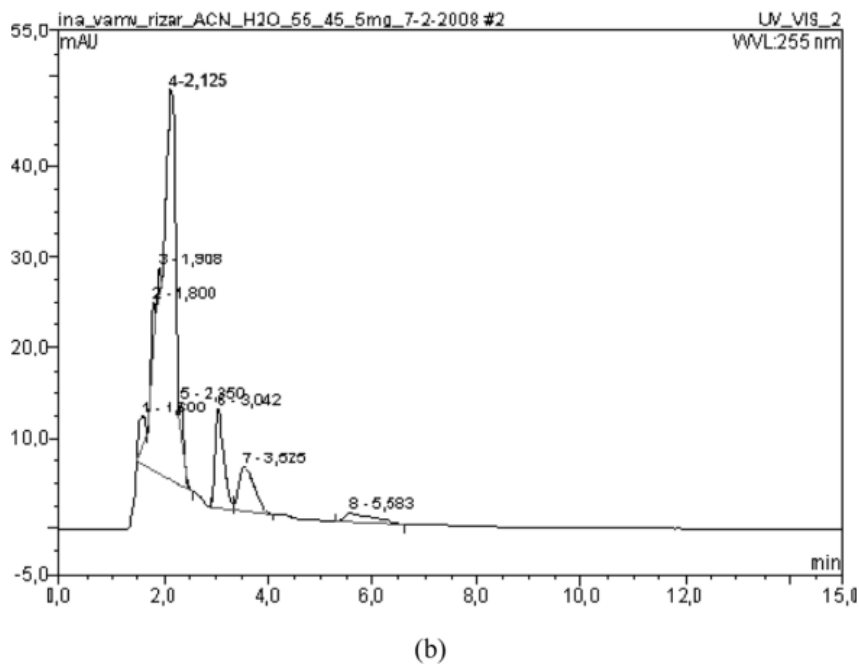
Αυτή η μέθοδος ανακάλυψης λειτουργικών ομάδων είναι σημαντική καθώς δεν περιλαμβάνει επιβλαβείς διαδικασίες. Το Σχήμα 1 δείχνει το φάσμα υπέρυθρων μετασχηματισμού Fourier (FTIR) ενός παραδοσιακού υφάσματος από μαλλί, το Σχήμα 2 δείχνει το φάσμα FTIR ενός παραδοσιακού βαμβακερού υφάσματος και το σχήμα 3 δείχνει το φάσμα FTIR του κλασικού βαμβακερού υφάσματος (Zarkogianni et al., 2009).

Το Σχήμα 1 δείχνει ότι οι υδροξυλομάδες υπάρχουν στα φάσματα του δείγματος βαμβακιού. Οι ζώνες απορρόφησης στα 3450 cm^{-1} και 2750 cm^{-1} μεγεθύνονται ως αποτέλεσμα του δεσμού μεταξύ και εντός υδρογόνου που παρατηρείται στις ίνες κυτταρίνης.

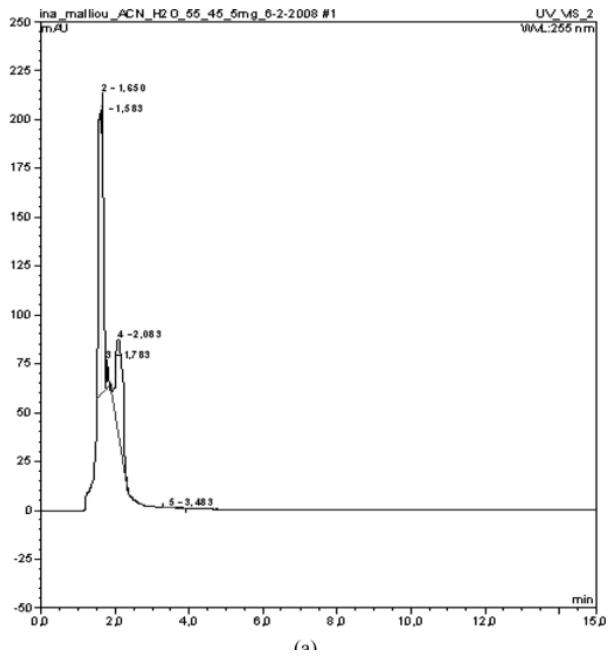
Το άγνωστο φάσμα υφασμάτων, το οποίο είναι πανομοιότυπο με το συμβατικό φάσμα για το έγχρωμο μαλλί, δεν περιλαμβάνει συνδέσμους αυτού του είδους (Zarkogianni et al., 2009).



Σχήμα 1.

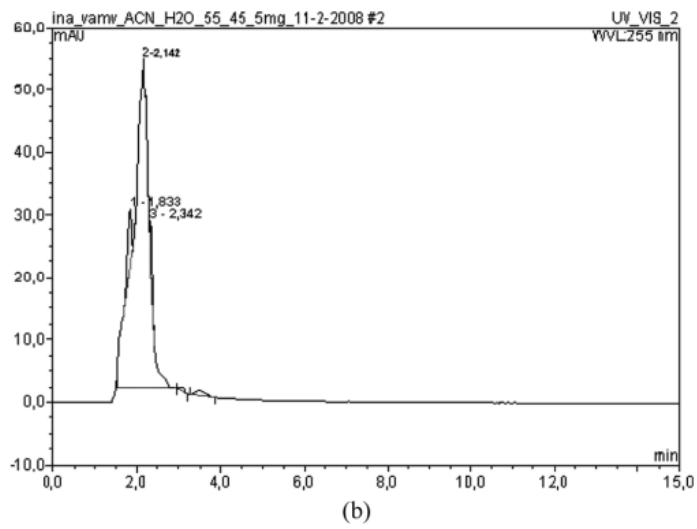


Σχήμα 2.



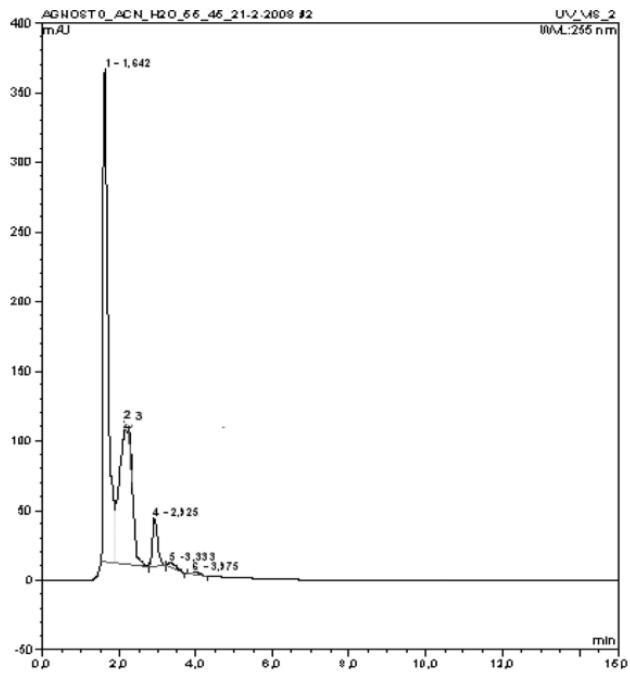
Σχήμα 3.

(a)

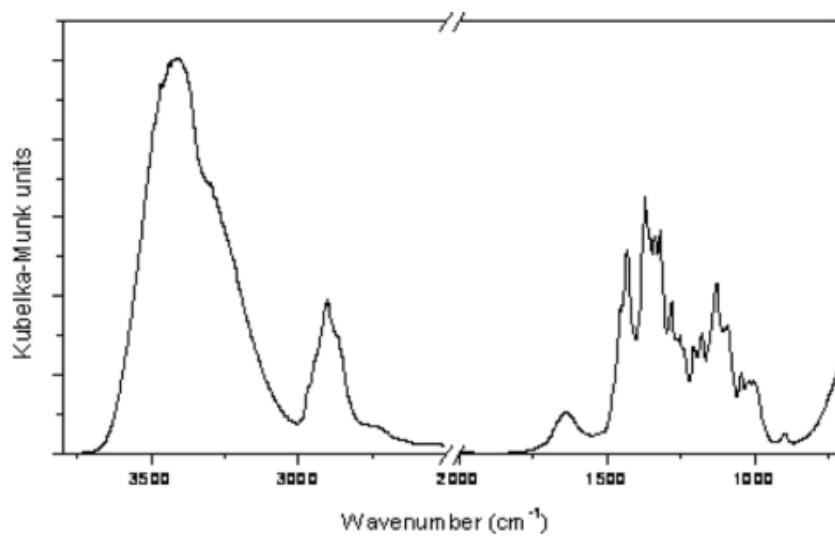


(b)

Σχήμα 4.



Σχήμα 5.



Σχήμα 6. Φάσμα χρώματος με βάση την ανάλυση FT-IR

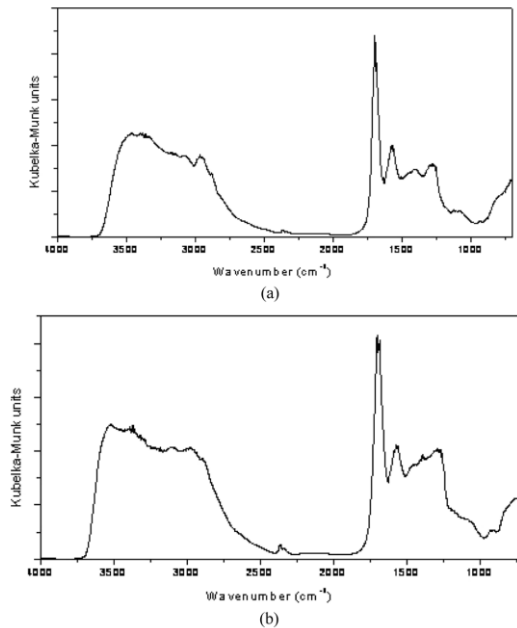


Figure 7. (a) FTIR spectrum of madder dyed wool textile. (b) FTIR spectrum of the old textile.

Σχήμα 7. α) Φάσμα FT-IR ριζαρίου σε μάλλινο ύφασμα, β) Φάσμα FT-IR ριζαρίου σε παλιό ύφασμα

Υπάρχει μια αξιόπιστη μέθοδος για την ανάλυση madder στα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα με τη χρήση υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC), η οποία είναι η μεθοδολογία που προτείνεται (Zarkogianni et al., 2009).

Για να εξασφαλιστεί ότι ένα παλιό ύφασμα θα μπορούσε να αναγνωριστεί χωρίς καμία αμφιβολία, χρησιμοποιήθηκαν οι κατάλληλες τυπικές χημικές ουσίες. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από την HPLC επιβεβαιώθηκαν με φασματοσκοπία FTIR σε σχέση με τη χρωστική ουσία και την ίνα που υπάρχει (Zarkogianni et al., 2009).

Για την ακριβή τεκμηρίωση του αντικειμένου, ακολουθήθηκαν με μεγάλη προσοχή οι συνήθεις διαδικασίες για την κατηγοριοποίηση των αρχαιολογικών υφασμάτων. Οι διαστάσεις των ταπετσαριών, οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για την ύφανση τους και το νήμα ήταν όλα τεκμηριωμένα (Amin, 2018).

Από την εποχή των Τουλουνίδων, το αντικείμενο που φυλάσσονταν στο Αιγυπτιακό Μουσείο Κλωστοϋφαντουργίας ονομαζόταν με τον αριθμό αναφοράς T595. Χρονολογείται μεταξύ 8 και 9 μ.Χ. και μεταξύ 2 και 3 ΑΧ.

Το μήκος του μεταξωτού αντικειμένου είναι 20 εκατοστά και το πλάτος του είναι 19 εκατοστά. Εντός του τετραγώνου μπορεί να βρεθεί κεντημένο στρογγυλό δέντρο που δεν έχει ακόμη ολοκληρωθεί (Amin, 2018).

Ένα ευρύ φάσμα διακοσμητικών χαρακτηριστικών, όπως γεωμετρικά σχήματα και χλωρίδα, εμφανίζεται στο στρογγυλό κάλυμμα. Στις δύο γωνίες του αντικειμένου βρέθηκαν πολλά διακοσμητικά.

Αυτές οι διακοσμήσεις περιελάμβαναν ένα τροποποιημένο πουλί καθώς και απεικονίσεις άλλων ειδών χλωρίδας. Η δομή του αντικειμένου αποτελείται από ύφασμα γάζας (Amin, 2018).

Για τη δημιουργία των διακοσμητικών χρησιμοποιήθηκε μέθοδος βελονιάς με αλυσίδα και για τη ραφή χρησιμοποιήθηκαν χρωματιστές κλωστές λινού. Είναι δυνατό να βρείτε το αντικείμενο σε διάφορα χρώματα, όπως κόκκινο, μαύρο, πράσινο και κίτρινο (Amin, 2018).



Εικόνα 4. Το στοιχείο τουλουνίδα σε ύφασμα στο Αιγυπτιακό Μουσείο

Μετά από ενδελεχή έρευνα, διαπιστώθηκε ότι το αντικείμενο είχε μια ποικιλία διαφορετικών τύπων ζημιών. Ανάμεσά τους υπήρχαν ανομοιόμορφες τρύπες, ελλείποντα μέρη, γραφή με στυλό και υπερβολικά δύσκαμπτες και αδύναμες ίνες, τα οποία ήταν όλα τα περισσότερα πιθανότατα η συνέπεια των ακατάλληλων συνθηκών αποθήκευσης όπου βρισκόταν ο χώρος εκσκαφής (Amin, 2018).



Εικόνα 5. Υφάσματα

Για τους σκοπούς της ανάλυσης δειγμάτων κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων, χρησιμοποιήσαμε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Η λήψη του μικρότερου δυνατού δείγματος από τα χαλαρά νήματα που ήταν προσβάσιμα από διάφορες θέσεις επέτρεψε την εξέταση της επιφανειακής μορφολογίας του υφάσματος καθώς και την αποκάλυψη της ποιότητας και των πτυχών φθοράς των ινών (Amin, 2018).

Οι ηλεκτρονικές μικρογραφίες σάρωσης που φαίνονται στην Εικόνα 5 συλλέχθηκαν κατά τη διάρκεια της διαδικασίας εξέτασης υφασμάτων (Amin, 2018).

Παρά το γεγονός ότι όλα τα φωτεινά νήματα είναι πραγματικά κατασκευασμένα από λινό, τα νήματα από μετάξι που ανακαλύφθηκαν σε όλο το έργο τέχνης εμφανίζονται εδώ.

Όσον αφορά τη μορφολογία των ινών, οι πιο διαδεδομένες αλλοιώσεις που σημειώθηκαν ήταν επιφανειακές ζημιές, γρατσουνιές, τεράστιες γρατσουνιές, τρύπες, σπασμένες ίνες με εγκάρσια ρωγμή, διαμήκης σχίσιμο και εύθραυστα άκρα. Επιπλέον, ήταν ορατό χαρτί χωρίς οξύ, στο οποίο ήταν κολλημένο το αντικείμενο.

Όταν πρόκειται για ανάλυση FTIR σε υλικά στερεάς φάσης, υπάρχουν συχνά δύο διαφορετικές προσεγγίσεις. Η πρώτη τεχνική, γνωστή ως FTIR-KBr, είναι αυτή που χρησιμοποιείται συχνότερα και κοινώς αποδεκτή.

Η ανάλυση υπέρυθρων μετασχηματισμού Fourier (FTIR), η οποία περιλαμβάνει τη μετάδοση υπέρυθρου φωτός απευθείας μέσω του υλικού που ερευνάται, έχει πραγματοποιηθεί με τη χρήση τεχνικών μετάδοσης. Για το σκοπό της άλεσης του δείγματος σκόνης μέχρι να φτάσει σε λεπτή σύσταση σκόνης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί βρωμιούχο κάλιο (KBr) (Amin, 2018).

Το επόμενο πράγμα που πρέπει να γίνει είναι να μετατραπεί η σκόνη σε ένα πολύ μικρό σφαιρίδιο ώστε να μπορεί να διερευνηθεί. Χρησιμοποιώντας αυτή τη μέθοδο, το δείγμα αραιώνεται με KBr (βαθμός IR) προκειμένου να επιτευχθεί συγκέντρωση 1 τοις εκατό (Amin, 2018).

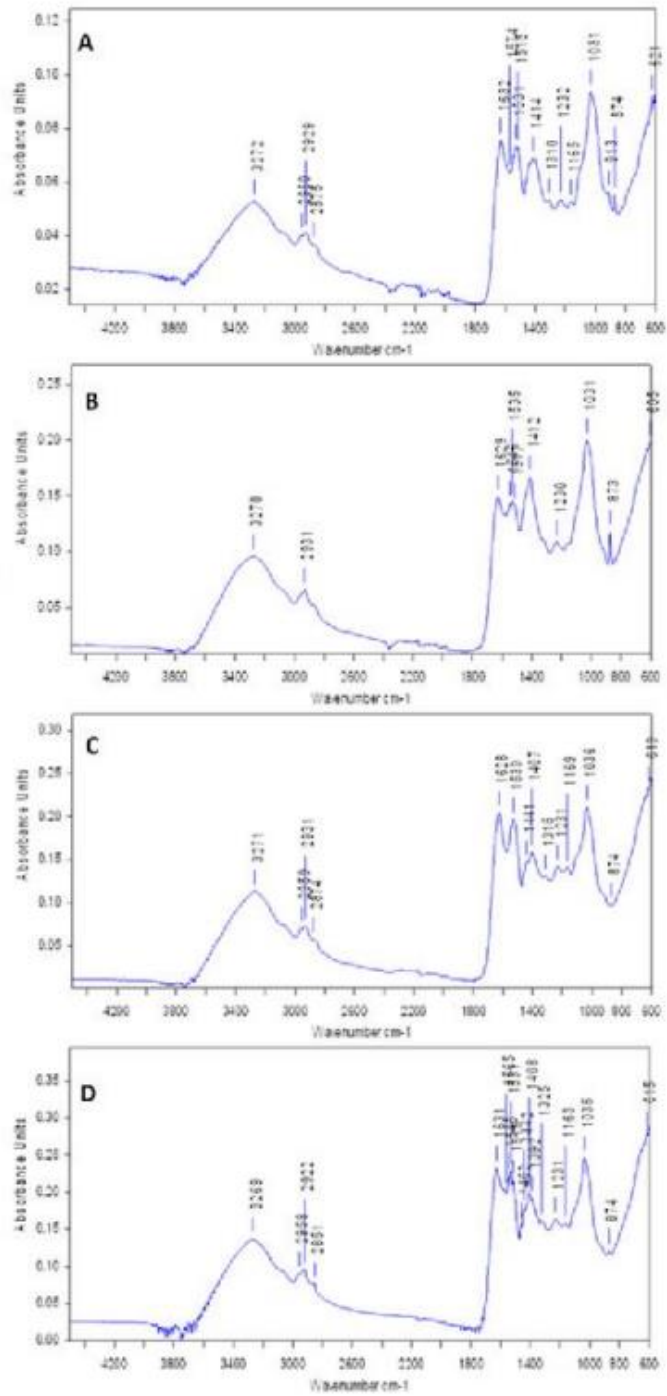
Ήταν ένα εξάρτημα μονάδας Smart Performer ATR που είχε κρύσταλλο σεληνιούχου ψευδαργύρου που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση των υφασμάτων στο χέρι. Το μόνο που χρειάζεται για τα προσαρτήματα ATR είναι λίγη ρύθμιση και καθαρισμός. Είναι δυνατή η χρήση δειγμάτων που έχουν τοποθετηθεί απευθείας στην επιφάνεια του κρυστάλλου (Amin, 2018).

Η συντριπτική πλειονότητα των μονάδων κρυστάλλου μονής αναπήδησης είναι εξοπλισμένα με συσκευή πίεσης και είναι σε θέση να διαχειρίζονται μια ποικιλία από οργανικά υγρά και σκόνες, γεγονός που τους παρέχει υψηλό βαθμό προσαρμοστικότητας.

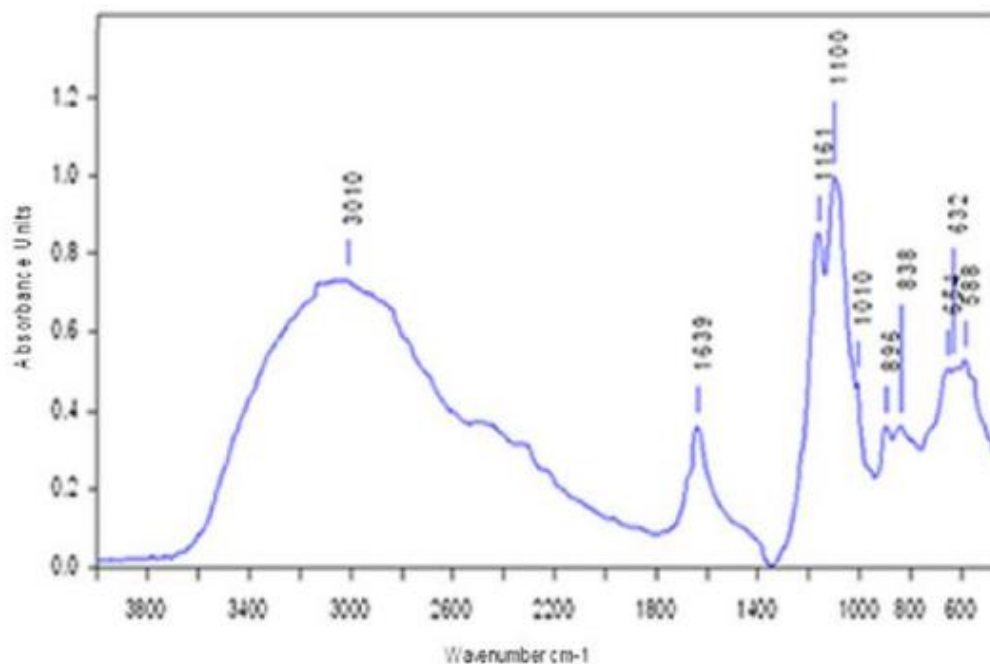
Μετά από αυτό, ήταν απαραίτητο να συλλεχθεί και να διερευνηθεί κάθε μία από τις βαφές που ήταν υπεύθυνες για την παραγωγή αυτών των χρωμάτων. Μετά τη σύγκριση των αρχικών δειγμάτων με τις νέες βαφές, βρέθηκε ότι το ακόλουθο είναι το κατάλληλο συμπέρασμα:

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 8, οι αποχρώσεις κόκκινο, κίτρινο, πράσινο και καφέ είναι όλες παραδείγματα συνδυασμών χρωστικών.

Η βαφή προσθήκης είναι υπεύθυνη για το κόκκινο χρώμα, ένα μείγμα βαφής indigo και κουρκουμά είναι υπεύθυνο για το πράσινο χρώμα και το Indian cutch είναι υπεύθυνο για την καφέ απόχρωση. Περαιτέρω, όπως φαίνεται στο Σχήμα 9, η έρευνα έδειξε ότι το είδος του αλουμινίου που χρησιμοποιήθηκε ήταν αλουμίνιο (Amin, 2018).



Σχήμα 8. Φάσμα ανάλυσης FTIR



Σχήμα 9.

Ένας ποιοτικός χαρακτηρισμός φυσικών βαφών και έγχρωμων υλικών μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση φασματοσκοπίας FT-IR, η οποία αποκαλύπτει τις δομές αυτών των ουσιών (Rotich t al., 2022).

Είναι μια στρατηγική που δεν προκαλεί καταστροφή. Χρησιμοποιώντας τη φασματοσκοπία υπέρυθρων μετασχηματισμού Fourier (FT-IR), ο στόχος αυτής της εργασίας ήταν να διερευνήσει την επιφάνεια του ιδανικά βαμμένου βαμβακερού βαμβακερού (κυτταρινικού) υφάσματος και να περιγράψει ένα φυσικό εκχύλισμα βαφής από φλούδες και πυρηνίσκους *Beta vulgaris* (Rotich t al., 2022).

Και οι δύο αυτοί στόχοι επιτεύχθηκαν. Επιπλέον, το ύφασμα υποβλήθηκε σε μια σειρά δοκιμών σταθερότητας χρώματος, που περιελάμβαναν την έκθεση στο φως, το πλύσιμο, το τρίψιμο και την πραγματική εφίδρωση (Rotich t al., 2022).

Χρησιμοποιήθηκε φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FT-IR) για τη διερεύνηση των λειτουργικών ομάδων που υπήρχαν στα συμπυκνωμένα κλάσματα των φλοιών του *B. vulgaris* και του εκχυλίσματος πυρήνων. Αυτό έγινε σύμφωνα με την προσέγγιση που δόθηκε από τον Huck (18). Η ποσότητα KBr για κάθε δείγμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν περίπου 5 χιλιοστόγραμμα. Το φασματοφωτόμετρο υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FT-IR) σχεδιάστηκε για

να έχει ανάλυση 8 cm^{-1} και λειτουργεί σε όλο το φασματικό εύρος $350\text{-}7500\text{ cm}^{-1}$. Για την παραγωγή των φασμάτων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό OPUS έκδοσης 7.5. Αυτό έγινε σύμφωνα με τα πρωτόκολλα που προσδιορίστηκαν από τον Kumar και τον Su-Ling Brooks (Rotich t al., 2022).

Αποφασίστηκε να χρησιμοποιηθούν υφάσματα που είχαν GSM 98,9. Αυτά τα υφάσματα στη συνέχεια αφαιρέθηκαν από το μέγεθος, καθαρίστηκαν, λευκάνθηκαν και μερσερίστηκαν. Ο έλεγχος αποτελούταν από βαμβακερά υφάσματα που δεν είχαν βαφτεί ή μολυνθεί ως μέρος του πειράματος (Rotich t al., 2022).

Χρησιμοποιώντας τις καλύτερες συνθήκες βαφής σε ένα λουτρό βαφής εργαστηριακής κλίμακας, μπόρεσαν να αναπτύξουν ένα διάλυμα λουτρού βαφής για βαφή 2 g βαμβακερών υφασμάτων με συγκέντρωση βαφής 70% σε βάρος υφάσματος (o.w.f). Αυτό επιτεύχθηκε ακολουθώντας τις τεχνικές βαφής που περιγράφονται από τον Hong (Rotich t al., 2022).

Υπήρχαν τρεις διαφορετικές μέθοδοι θανάτωσης: προμνηστικός, ταυτόχρονος και μεταθανάτιος. Καθεμία από αυτές τις μεθόδους διεξήχθη ανεξάρτητα, χρησιμοποιώντας φυσικά μυρωδικά (ταννικό οξύ-στυπτηρία με αυτή τη σειρά) και μεταλλικά μυρωδικά (θειικός σίδηρος (II), θειικός χαλκός (II) και διχρωμικό κάλιο) σε συγκέντρωση πενήντα τοις εκατό από βάρος. Είκοσι τοις εκατό θειικού νατρίου προστέθηκε στο διάλυμα βαφής προκειμένου να επιτευχθεί το υψηλότερο δυνατό επίπεδο εξάντλησης της βαφής (Rotich t al., 2022).

Η διαδικασία της προμόρφωσης περιελάμβανε την εισαγωγή του μολυβιού σε ένα ποτήρι ζέσεως που περιείχε μια προκαθορισμένη ποσότητα διαλύματος βαφής πριν προστεθούν τα δείγματα βαμβακερού υφάσματος στο ποτήρι ζέσεως (Rotich t al., 2022).

Μετά από αυτό, όλο το μείγμα μαγειρεύτηκε σε λουτρό νερού μέχρι να φτάσει σε σημείο βρασμού καθώς θερμαινόταν προοδευτικά. Αφού το διάλυμα είχε κρυώσει, το ύφασμα ελήφθη προσεκτικά από το λουτρό βαφής, καθαρίστηκε και αφέθηκε να στεγνώσει στον αέρα πριν διατηρηθεί για μετέπειτα διερεύνηση.

Στο postmordanting, το mordant προστέθηκε αμέσως μετά τη διαδικασία της βαφής, αλλά στο ταυτόχρονο mordanting, οι διαδικασίες βαφής και mordanting πραγματοποιούνταν ταυτόχρονα. Το μυρωδάτο προστέθηκε στο διάλυμα της βαφής

ενώ έβραζε ακόμη τα τελευταία δέκα με είκοσι λεπτά. Μετά την απομάκρυνση του υφάσματος από το διάλυμα και προτού αφηθεί να κρύνει, πλύθηκε με τυπικό τρόπο με 2 g/L λαυρυλοθειικό νάτριο (SLS) προκειμένου να αφαιρεθεί τυχόν μη σταθεροποιημένη βαφή που υπήρχε ακόμη, και μετά αφέθηκε να στεγνώσει στον αέρα (Rotich t al., 2022).

Διεξήχθησαν μελέτες με χρήση φασματοσκοπίας υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier για τη διερεύνηση των φασματοσκοπικών επιδράσεων της βαφής και των ενώσεων σε λευκασμένα βαμβακερά υφάσματα, καθώς και βαμβακερά υφάσματα με βέλτιστα χρωματισμό και βαμβάκι. Κάθε ποικιλία υφάσματος συνθλίβεται σε λεπτή σκόνη με τον δικό της τρόπο (Rotich t al., 2022).

Στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας τον εξοπλισμό Alpha Bruker Optic, εξήχθησαν και αξιολογήθηκαν χωριστά περίπου 5 mg λευκασμένων και έγχρωμων δειγμάτων υφάσματος. Κάθε δείγμα περιελάμβανε περίπου 5 χιλιοστόγραμμα KBr και το φασματόμετρο υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FT-IR) διαμορφώθηκε ώστε να λειτουργεί σε όλη τη φασματική περιοχή των 350-7500 cm^{-1} με ανάλυση 8 cm^{-1} (Rotich t al., 2022).

Το Σχήμα 1 απεικονίζει τα υπέρυθρα φάσματα που ελήφθησαν από τον μετασχηματισμό Fourier των φλοιών και του πυρήνα *B. vulgaris* που διαχωρίστηκαν. Επιπλέον, η ζώνη στα 3282,82 cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί στη δόνηση τάνυσης του δεσμού υδροξυλίου (-OH), η οποία προκαλείται από ομάδες υδροξυλίου [29]. Έχει δηλωθεί σε αναφορά ότι η ζώνη στα 2932,96 cm^{-1} αποδίδεται στη δονητική τάνυση του δεσμού C-H, ενώ η ζώνη στα 1588,91 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάνυσης επέκτασης του δεσμού C=N (Rotich t al., 2022).

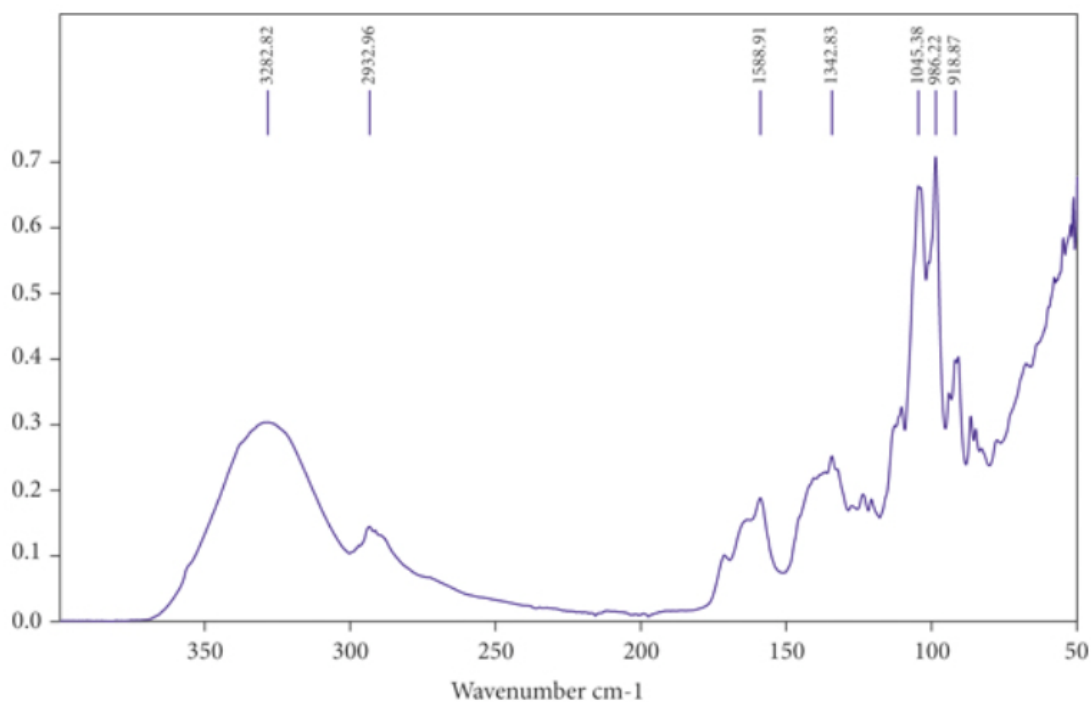
Ένας δεσμός C=N, γνωστός και ως δεσμός αλδιμίνης, είναι υπεύθυνος για τη δέσμευση του βεταλαμικού οξέος στον κύκλο της ντόπα. Με βάση την παρουσία αυτών των λειτουργικών ομάδων που περιέχουν άζωτο, μπορεί να συναχθεί ότι οι φλούδες και ο πυρήνας του *B. vulgaris* περιέχουν βεταλαΐνες, οι οποίες είναι ενώσεις που περιέχουν άζωτο (Rotich t al., 2022).

Μια έρευνα για την εκχύλιση, τη βελτιστοποίηση και τον χαρακτηρισμό μιας υδατοδιαλυτής κόκκινης-μωβ χρωστικής που προέρχεται από βράκτια λουλουδιών *Bougainvillea glabra* διεξήχθη. Τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας συμφωνούν με τα ευρήματα της προηγούμενης εργασίας. Μεταξύ των διαφόρων υδατανθράκων

που υπάρχουν, όπως η λιγνίνη, η κυτταρίνη, οι ημικυτταρίνες και η πηκτίνη, οι κορυφές που είναι -OH και C-H είναι ενδεικτικές της παρουσίας υδροξυλομάδων που προέρχονται από αλκοόλες. Η ζώνη στα 1342,83 cm^{-1} είναι η αναπαράσταση της αλειφατικής κάμψης C-H των οργανικών μορίων στο εκχύλισμα (Rotich t al., 2022).

Η ζώνη στα 1045,38 cm^{-1} είναι αυτή που είναι υπεύθυνη για τη συμμετρική τεντωτική δόνηση του συνδέσμου C-O-C. Με βάση αυτή τη σύνδεση, μπορεί να συναχθεί ότι οι φλούδες και ο πυρήνας του *B. vulgaris* περιέχουν πολυσακχαρίτες όπως σάκχαρα και πηκτίνες (Rotich t al., 2022).

Αντίθετα, η αρωματική κάμψη C-H σε επίπεδο και η παραμόρφωση του δεσμού υπολογίζονται από τη ζώνη στα 986,22 cm^{-1} , και οι δονήσεις τάνυσης του δεσμού C-COOH για τα καρβοξυλικά οξέα αντιπροσωπεύονται από τη ζώνη στα 918,87 cm^{-1} (Rotich t al., 2022).



Σχήμα 10.

Μέσω μιας διαδικασίας γνωστής ως δονητικής σύζευξης, οι ηλεκτρικές και δονητικές ιδιότητες διαφορετικών μορίων επηρεάζονται το ένα από το άλλο και συνδέονται με τη δομή των ίδιων των μορίων.

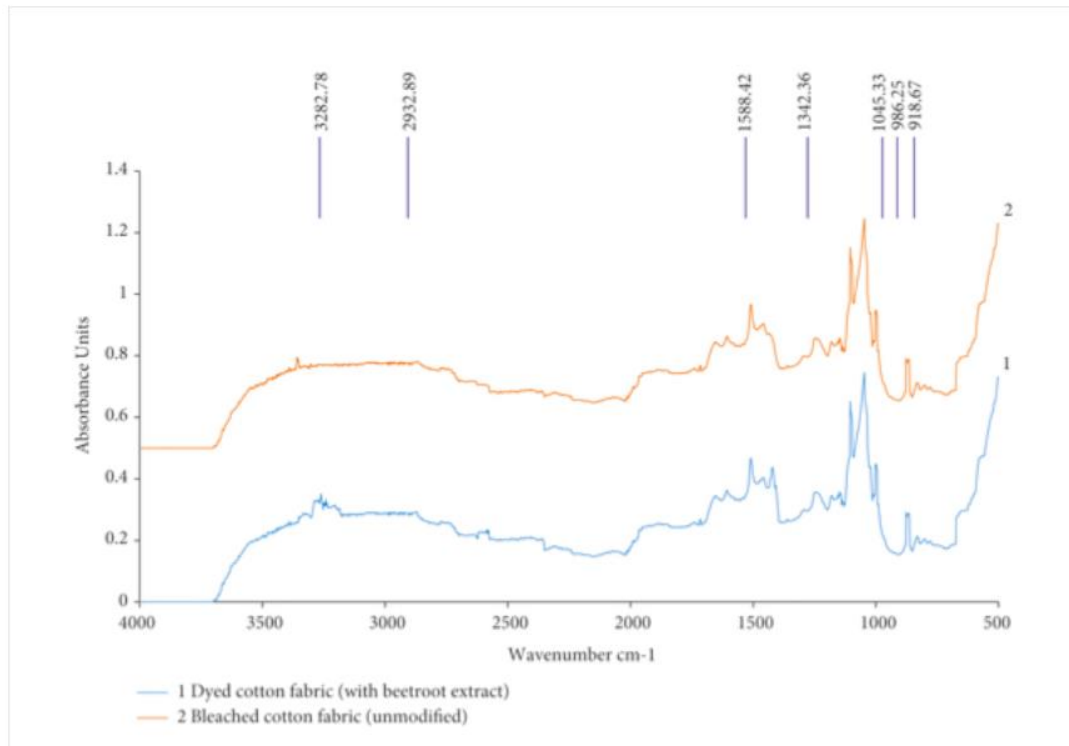
Η σύζευξη ιξώδους μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη των φασμάτων απορρόφησης και των αποχρώσεων βιολογικών χρωστικών όπως οι βετανίνες, οι φλαβόνες, τα καροτενοειδή και οι ανθρακινόνες (Rotich t al., 2022). Αυτά είναι μόνο μερικά παραδείγματα βιολογικών χρωστικών.

Προκειμένου να διερευνήσουν τις δομικές αλλαγές που προκλήθηκαν από τη χρωστική, οι ερευνητές χρησιμοποίησαν φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier για να αναλύσουμε τις ίνες βαμβακιού που είχαν λευκανθεί και βαφτεί ιδανικά. Τόσο τα φάσματα του λευκασμένου βαμβακερού υφάσματος (αριθμός 2) όσο και τα φάσματα των φλοιών και του πυρήνα *B. vulgaris* (αριθμός 1) φαίνονται στο Σχήμα 11 (Rotich t al., 2022).

Κατά τη σύγκριση μεταξύ του λευκασμένου υφάσματος (φάσμα 2) και του βαμμένου υφάσματος (φάσμα 1), είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι υπήρξαν δύο σημαντικές αλλαγές που οδηγούν σε μεγαλύτερη ένταση κορυφής, συγκεκριμένα στα $3282,78\text{ cm}^{-1}$ και στα $1588,42\text{ cm}^{-1}$, αντίστοιχα. Σύμφωνα με την υπόθεση που διατύπωσαν οι Kumar et al., οι τροποποιήσεις είναι η συνέπεια της τεντωτικής δόνησης, γνωστής και ως OH wagging σε φαινολικές ενώσεις, η οποία προκαλείται από την αύξηση του αριθμού των λειτουργικών ομάδων που συνδέονται με τον μοριακό δεσμό -OH (Rotich t al., 2022).

Είναι λογικό να προβλεφθεί μια αλλαγή στις κορυφές λόγω του γεγονότος ότι η ομάδα OH εμπλέκεται σε δεσμούς όταν το άτομο πεθαίνει. Αναμένεται ότι δεν θα υπάρξει καμία ευδιάκριτη μετατόπιση στη θέση των κορυφών CH₂ στα $2932,89\text{ cm}^{-1}$ σε όλη τη διαδικασία βαφής, δεδομένου ότι αυτή η λειτουργική ομάδα δεν συμμετέχει στη συγκόλληση σε όλη τη διαδικασία (Rotich t al., 2022).

Αυτά τα ευρήματα παρέχουν αξιοπιστία στα ευρήματα των de Assis et al. και Basak et al., ο οποίος διαπίστωσε ότι το κύμα OH ήταν ισοδύναμο σε ίνες μπανάνας και ίνες κυτταρίνης, αντίστοιχα, μετά από τροποποιήσεις της επιφάνειας (Rotich t al., 2022).



Σχήμα 11. Φάσμα FT-IR

Τα φάσματα υπερώθρων μετασχηματισμού Fourier από λευκασμένο βαμβακερό ύφασμα (2) και ύφασμα χρωματισμένο με εκχύλισμα από *B. vulgaris* (1) συγκρίνονται και αντιπαραβάλλονται (Rotich t al., 2022).

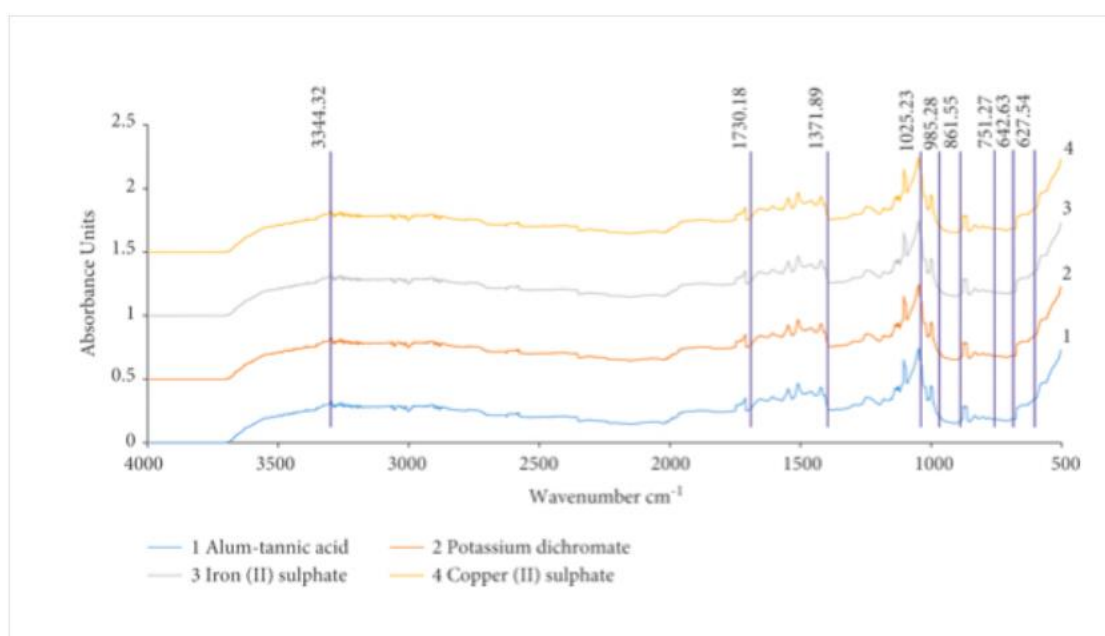
Ένα σήμα στα 1624 cm^{-1} σχετίζεται με τη σημαντική μεγέθυνση του δεσμού αλδιμίνης, ο οποίος σχετίζεται με το μόριο βητανίνης που δεν έχει βρεθεί πριν. Είναι πιθανό η δόνηση που εμφανίζεται σε συχνότητα $1588,42\text{ cm}^{-1}$ να είναι αποτέλεσμα της επέκτασης του δεσμού $\text{C}=\text{N}$, ο οποίος είναι ένας δεσμός αλδιμίνης που συνδέει το βηλαμικό οξύ με τον κύκλο της ντόπα στις φλούδες *B. vulgaris* και εκχύλισμα πυρηνικού χρώματος σε βαμβακερό ύφασμα (Rotich t al., 2022).

Η κίνηση $\text{C}-\text{H}$ της λιγνίνης και των υδατανθράκων στο δείγμα κλωστοϋφαντουργίας και βαφής είναι η αιτία της κορυφής στα 1342 cm^{-1} , η οποία δεν έχει αλλάξει. Αυτή η κορυφή έχει καταγραφεί ότι παρέμεινε αμετάβλητη.

Είναι πιθανό οι αιχμηρές κορυφές που παρατηρούνται στα $1045,33\text{ cm}^{-1}$, $986,25\text{ cm}^{-1}$ και $918,67\text{ cm}^{-1}$ να αποδίδονται στην παρουσία κυτταρίνης, ημικυτταρίνης και λιγνίνης. Αυτές οι κορυφές είναι αποτέλεσμα του τεντώματος των εξαγωνικών δακτυλίων βητανίνης και των δεσμών $\text{C}-\text{C}$ που υπάρχουν μέσα στους δακτυλίους (Rotich t al., 2022).

Το Σχήμα 12 εμφανίζει τα υπέρυθρα φάσματα των δειγμάτων που χρωματίστηκαν μετά την επεξεργασία με λοίμωξη. Δημιουργώντας μια σύνδεση μεταξύ της βαφής, του μυρμηγκιού και του βαμβακερού υφάσματος, είναι δυνατό να δημιουργηθούν κορυφές στα 1371,89, 1025,23 και 985,28 cm^{-1} (Rotich t al., 2022).

Αυτές οι κορυφές αντιστοιχούν στην καμπή -C-H, η οποία χαρακτηρίζεται από CH και αρωματικές δονήσεις, στη ζώνη παραμόρφωσης C-O-C, η οποία χαρακτηρίζεται από συμμετρική και ασύμμετρη τάση λόγω πρωτοταγών και δευτεροταγών αλκοολών και τη δόνηση τάνυσης του CH₂, αντίστοιχα. Η παρουσία αυτών των κορυφών μπορεί να αποδοθεί στον διαλύτη μεθανόλης (Rotich t al., 2022).



Σχήμα 12.

Η δονητική σύζευξη, ο βαθμός χημικής επαφής και οι διακυμάνσεις στην αποεντόπιση των ηλεκτρονίων μεταξύ του βαμβακερού υφάσματος, του συμπλέγματος υφάσματος και της βαφής είναι όλοι δυνητικοί παράγοντες που μπορεί να οδηγήσουν σε μια μετατόπιση του φάσματος των διαγνωστικών ζωνών στη φυσική βαφή κατά την εφαρμογή της βαφής (Rotich t al., 2022).

Είναι πολύ πιθανό η παρουσία νερού και αλάτων σε υγρές διεργασίες να οδηγεί στην τάνυση του OH ως μολυσματική ουσία που αντιδρά με την κυτταρίνη. Αυτή η αντίδραση οδηγεί σε πτώση της έντασης και μετατόπιση της κορυφής σε μεγαλύτερα μήκη κύματος στη ζώνη 3344,32 cm^{-1} (Rotich t al., 2022).

Μια μείωση στην ένταση αιχμής εμφανίστηκε ως αποτέλεσμα της απώλειας υδρογόνου από την ομάδα OH, η οποία προκλήθηκε από τον συντονισμό της χρωστικής με το μέταλλο.

Νέοι φυτοχημικοί δείκτες ανακαλύφθηκαν στον πυρήνα και τη φλούδα του *B. vulgaris*, όπως αναγνωρίζονται από τα φάσματα FT-IR. Αυτοί οι δείκτες χαρακτηρίζονται από την παρουσία πολλαπλών ζωνών απορρόφησης που υποδηλώνουν λειτουργικές ομάδες (Rotich t al., 2022).

Η παρουσία υδροξυλομάδων που προέρχονται από αλκοόλες και διαφορετικούς υδατάνθρακες όπως η λιγνίνη, η κυτταρίνη, οι ημικυτταρίνες και η πηκτίνη, εκτός από τους πολυσακχαρίτες (σάκχαρα και πηκτίνες), είναι υπεύθυνη για το τέντωμα των δεσμών -OH, C-H και C-O-C στις φλούδες του *B. vulgaris* και το εκχύλισμα του πυρήνα, αντίστοιχα (Rotich t al., 2022).

Λειτουργικές ομάδες που περιλαμβάνουν άζωτο υποτίθεται ότι υπάρχουν σε χημικές ουσίες όπως η βετανίνη, η οποία είναι υπεύθυνη για το διακριτικό κόκκινο χρώμα του *B. vulgaris*. Αυτές οι λειτουργικές ομάδες είναι υπεύθυνες για το τέντωμα του δεσμού C=N.

Για να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα της διάθεσης των απορριμμάτων με τρόπο πιο φιλικό προς το περιβάλλον, ο πυρήνας και οι φλούδες του *B. vulgaris* θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως πηγή χρωματισμού που δεν είναι μόνο φθηνή αλλά και φιλική προς το περιβάλλον (Rotich t al., 2022).

Τα φάσματα FT-IR των βαμμένων βαμβακερών υφασμάτων παρουσίασαν σημαντικά διαφορετικές εντάσεις κορυφής σε σύγκριση με τις λευκασμένες ίνες. Αυτό οφειλόταν στο γεγονός ότι η βαφή επηρέαζε την επιφάνεια του βαμβακιού.

Είναι ζωτικής σημασίας να βελτιστοποιηθούν οι συνθήκες βαφής προκειμένου να αποκτήσετε την καλύτερη ποιότητα χρωματιστού υφάσματος όσον αφορά τη σχετική ποσοστιαία αλλαγή στην αντοχή του χρώματος. Επιπλέον, είναι σημαντικό να ελαχιστοποιηθεί ο χρόνος και τα χρήματα που δαπανώνται για τη διαδικασία βαφής (Rotich t al., 2022).

Πολλά στοιχεία που επηρεάζουν τη διαδικασία βαφής, συμπεριλαμβανομένης της θερμοκρασίας, του χρόνου και του pH, παρουσιάζουν μεγάλες τιμές στα διαγράμματα της επιφάνειας απόκρισης, γεγονός που δείχνει ότι αυτοί οι παράγοντες

έχουν αντίκτυπο στη διαδικασία βαφής, αλλά η επιρροή τους δεν είναι στατιστικά σημαντική. Αυτό υποδηλώνει ότι ξένοι παράγοντες, όπως οι συγκεντρώσεις των οργανώσεων, έχουν επίδραση στα χρωματικά χαρακτηριστικά του βαμβακερού υφάσματος και, ως εκ τούτου, στο σχετικό ποσοστό του E.

Το Mordanting είναι μια μέθοδος που βελτιώνει σημαντικά τη χρωματική αντοχή του βαμμένου υφάσματος, καθιστώντας το ανθεκτικό στο πλύσιμο, το τρίψιμο, το τεχνητό φως και την εφίδρωση.

Το τανικό οξύ-στυπτηρία, το οποίο είναι ένα φυσικό μυρωδάτο, μπόρεσε να αλλοιώσει την επιφάνεια των ινών βαμβακιού με τον ίδιο τρόπο που θα έκαναν τα συνθετικά, με αποτέλεσμα να σταθεροποιηθούν οι πιθανές φλούδες *B. vulgaris* και το εκχύλισμα πυρηνικής φυσικής χρωστικής ουσίας.

Ο προσδιορισμός και ο ποσοτικός προσδιορισμός συγκεκριμένων χρωμοφόρων σε εκχυλίσματα χρωστικών, καθώς και η ποιοτική ανάλυση των μοριακών διαμορφώσεων που δημιουργούνται από ορισμένες ενώσεις, είναι δύο παραδείγματα χρήσιμων εφαρμογών που θα μπορούσαν να αναπτυχθούν με μελλοντικά συστήματα υπερύθρων με ενωτικά (Rotich et al., 2022).

Πρώτα και κύρια, ο σκοπός αυτής της έρευνας ήταν να εξακριβωθεί εάν τα κόκκινα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα Τουρκίας περιλάμβαναν ή όχι λάδι. Δεύτερον, η μελέτη στόχευε να εξακριβώσει εάν οι βαφές ανθρακινόνης που ανακαλύφθηκαν στα υφάσματα θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό της περιόδου κατασκευής τους, καθώς και κατά πόσον παρήχθησαν ή όχι από φυσικές ή συνθετικές πηγές (Wertz et al., 2017).

Για τους σκοπούς της δοκιμαστικής ανάλυσης, δείγματα αναφοράς από αντίγραφο κόκκινου Τουρκίας χρωματίστηκαν είτε με συνθετική αλιζαρίνη είτε με έλαιο κόκκινου Τουρκίας.

Η διαδικασία του κόκκινου της Τουρκίας, η οποία χρονολογείται από τα τέλη του 19ου αιώνα και επινοήθηκε από τον γνωστό Βρετανό βαφέα J.J. O Hummel (Hummel 1886), ήταν η έμπνευση για την προσέγγιση που χρησιμοποίησαν οι ερευνητές. Αυτή η διαδικασία είναι διακριτική της διαδικασίας του κόκκινου της Τουρκίας.

Αυτή η συλλογή υφασμάτων από τη συλλογή United Turkey Red (UTR), η οποία φυλάσσεται στο Scottish Business Archives (SBA), συγκρίθηκε με υφάσματα από τη δεκαετία του 1850 έως το 1900 και τον 19ο αιώνα.

Το κόκκινο χρώμα που χρωματίστηκε από την UTR καθώς και βαφεία από τη Γερμανία και την Ελβετία περιλαμβάνονται στη συλλογή της συλλογής V&A.

Για τους σκοπούς της έρευνας, χρησιμοποιήθηκε φασματοσκοπία υπερύθρων μετασχηματισμού Fourier (FTIR) λόγω των πιθανών μη επεμβατικών εφαρμογών της, της χρήσης της στην ανάλυση επιφανειών και της ικανότητάς της να ανιχνεύει οργανικές ενώσεις. Υπάρχει πιθανότητα το κόκκινο χρώμα στο Κέντρο Διατήρησης Κλωστοϋφαντουργίας (CTC) να υποβληθεί σε επεξεργασία από έναν σαρωτή εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (ATR) (Wertz et al., 2017).

Όταν επρόκειτο για τα ιστορικά έργα που ήταν μέρος της συλλογής SBA, η διεπαφή παρείχε μια πρόκληση, καθώς ήταν αδύνατο να χειριστεί κανείς τα τεράστια και εύθραυστα δειγματοληπτικά βιβλία πάνω στα οποία ήταν τοποθετημένα τα υφάσματα. Με την ευκαιρία αυτή παρουσιάστηκε η ευκαιρία να τοποθετηθεί ένα φορητό υπέρυθρο φασματόμετρο μετασχηματισμού Fourier (FTIR) εξοπλισμένο με διεπαφή διάχυτης ανάκλασης (DRIFTS) στους ρυθμούς του.

Σύμφωνα με τους Quye et al. (2015), αυτά τα σύγχρονα εργαλεία έχουν πρακτικές εφαρμογές στον τομέα της έρευνας για την κληρονομιά και επιτρέπουν τη μείωση της ποσότητας χειρισμού αντικειμένων.

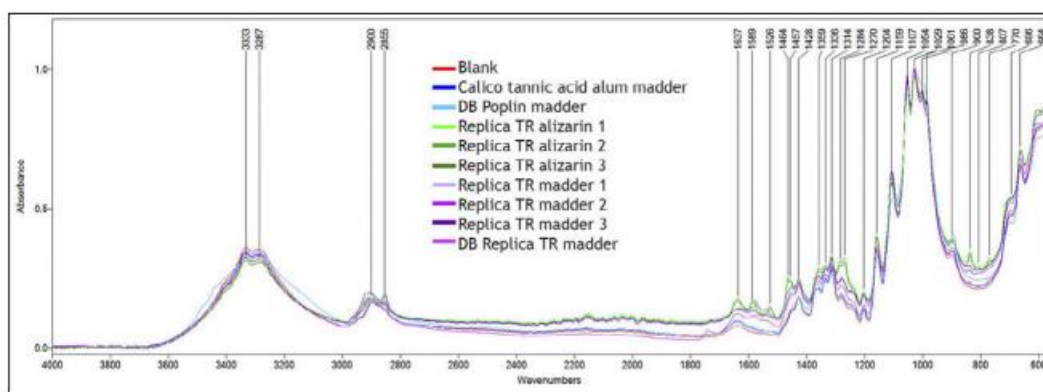
Όσον αφορά τα υφάσματα, το DRIFTS αποδίδει καλύτερα σε οδοντωτές επιφάνειες, ενώ το ATR είναι πιο αποτελεσματικό σε επίπεδες επιφάνειες. Αυτή η έρευνα συνέκρινε την αποτελεσματικότητα των FTIR-ATR και DRIFTS στην αναγνώριση του κόκκινου Τουρκίας, γεγονός που επέτρεψε την επέκταση της πιθανής αξίας για ιδρύματα που χρησιμοποιούν οποιαδήποτε από αυτές τις δύο τεχνικές.

Για τον σκοπό της σύλληψης των φασμάτων FTIR-ATR στο CTC, χρησιμοποιήθηκε ένα μοναδικό φασματόμετρο FTIR που ήταν εφοδιασμένο με ένα εξάρτημα ATR κρυστάλλου διαμαντιού/βρωμοϊωδιούχου θαλλίου C/KRS-5.

Τα φάσματα δημιουργήθηκαν λαμβάνοντας τον μέσο όρο των δεκαέξι σαρώσεων που ελήφθησαν σε λειτουργία απορρόφησης από 4000-400 cm^{-1} με ανάλυση 8 cm^{-1} . Για να λάβουν μια σάρωση φόντου του εκτεθειμένου κρυστάλλου

καθώς και τριών φασμάτων από διαφορετικές περιοχές κάθε δείγματος, οι ερευνητές χρησιμοποίησαν το πρόγραμμα Essential FTIR.

Στη συνέχεια οι ερευνητές πήραν τα φάσματα και τα υπολόγισαν κατά μέσο όρο. Τα φάσματα αναλύθηκαν για τα ακόλουθα δείγματα: ένα συνθετικό κόκκινο που βάφτηκε με αλιζαρίνη, ένα δείγμα βαμβακιού που βάφτηκε με ριζάρι, αλλά όχι με λάδι, ένα κομμάτι κόκκινου Τουρκίας από τον 19ο αιώνα που δωρήθηκε στο CTC από τον Δρ Norman Tennent, δύο κομμάτια τυπωμένου βαμβακιού από τα μέσα του 20ου αιώνα που ελήφθησαν από το UTR από την Judith Townson και ένα αντίγραφο κόκκινου Τουρκίας που βάφτηκε με madder από την Debbie Bamford.



Σχήμα 13. Φάσμα FTIR

Για τον σκοπό απόκτησης των φασμάτων DRIFTS, χρησιμοποιήθηκε ένα Agilent 4300 Handheld FTIR. Σε σύγκριση με το ATR, το όργανο DRIFTS ήταν σε θέση να προσφέρει πιο λεπτομερή φάσματα. Αυτό κατέστη δυνατό λόγω του υψηλότερου ποσοστού συλλογής καθώς και της ισχυρότερης ευαισθησίας του σε τραχιές επιφάνειες.

Χρησιμοποιώντας ανάλυση τρόπου απορρόφησης 8 cm^{-1} , υπολογίστηκε ο μέσος όρος 128 σαρώσεων που εκτείνονται από 5000 cm^{-1} έως 650 cm^{-1} προκειμένου να δημιουργηθεί κάθε ξεχωριστό φάσμα.

Σε τακτά χρονικά διαστήματα των δέκα λεπτών, τα φάσματα αποκτήθηκαν από μια ποικιλία περιοχών σε κάθε δείγμα. Τρία φάσματα συλλέχθηκαν από τα ιστορικά κομμάτια και έξι φάσματα συλλέχθηκαν από τα αντίγραφα. Ο υπολογισμός είναι ο ίδιος όπως στο παρελθόν. Επιπλέον, το φόντο του καλύμματος του οργάνου αποτυπώθηκε σε ταινία.

Σε αντίθεση με το ύφασμα που δεν είχε υποστεί επεξεργασία με λάδι, προβλέφθηκε ότι η ανάλυση FTIR των υφασμάτων κόκκινου Τουρκίας θα αποκάλυπτε ταινίες που έδειχναν ότι το βαμβάκι είχε υποστεί επεξεργασία με λάδι. Εφόσον η καρβονυλική ομάδα καρβοξυλικών ομάδων σε λιπαρά οξέα (C=O) εμφανίζει μια χαρακτηριστική ζώνη τάνυσης που εκτείνεται από 1800-1600 cm^{-1} (Socrates, 2001), είναι ένα ουσιαστικό σήμα για αυτό.

Από την άλλη πλευρά, το μονομερές γλυκόζης της κυτταρίνης δεν περιλαμβάνει αυτή την καρβονυλική ομάδα. Με εξαίρεση το τεμάχιο βαμμένο με Debbie Bamford, το οποίο εμφανίζει μια κορυφή στα 1740 cm^{-1} και μπορεί να αποδοθεί στη χρήση τάγγινου ελαιολάδου, το Σχήμα 3 εμφανίζει μια ταινία για το COO- που εκτείνεται από 1529-1428 cm^{-1} (Socrates, 2001).

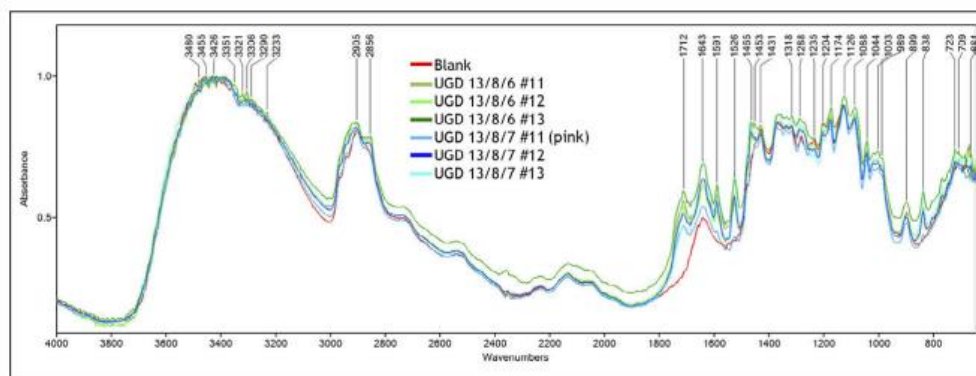
Δεν υπήρχαν ενδείξεις για αυτές τις ζώνες ούτε στο απλό τσίτι ούτε στο βαμβάκι που να μην περιείχε λάδι. Τα δείγματα κόκκινου Τουρκίας έχουν επίσης ισχυρότερες κορυφές μεταξύ 1359 και 1270 cm^{-1} , οι οποίες συνδέονται με τις δονήσεις παραμόρφωσης -CH₂ των αλυσίδων λιπαρών οξέων (Socrates, 2001). Αυτές οι δονήσεις συνδέονται με τη δομή του κόκκινου Τουρκίας.

Όπως μπορεί να παρατηρηθεί στο Σχήμα 14, τα φάσματα DRIFTS της Τουρκίας με κόκκινο χρώμα από το 1886 έως το 18888 (UGD 13/8/6 και 13/8/7) παρουσιάζουν μια ζώνη στα 1712 cm^{-1} που είναι πολύ πιο αισθητή. Αυτή η ζώνη είναι η συνέπεια της διάτασης C=O.

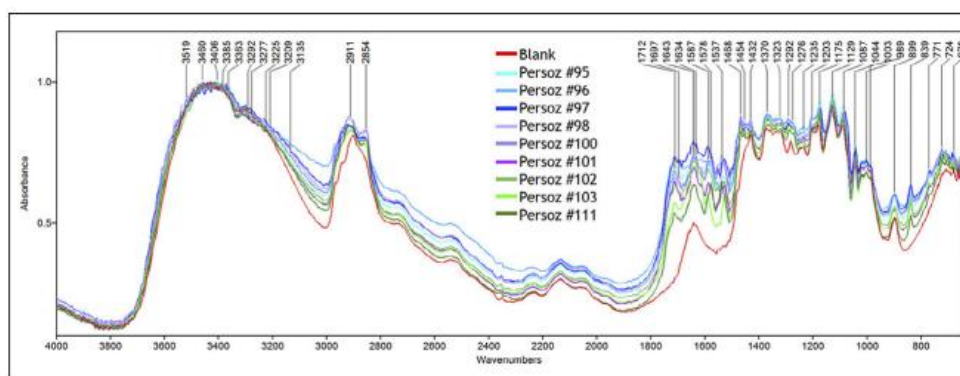
Σε συχνότητα 1643 cm^{-1} , η ζώνη που αντιστοιχεί στο προσροφημένο νερό (Socrates, 2001) είναι επίσης πιο εμφανής εδώ. Η διάταση COO- είναι ωστόσο ορατή σε αυτό το όριο, παρά το γεγονός ότι οι παραμορφώσεις -CH₂- είναι λιγότερο εμφανείς από ό,τι αλλού. Λήφθηκε το κόκκινο Τουρκίας από το εγχειρίδιο βαφής και εκτύπωσης υφασμάτων που γράφτηκε από τον Jean-Francois Persoz το 1846. Το εγχειρίδιο είχε τίτλο *Traité théorique et pratique de l'impression des tissus*, τόμος 3, και χρησιμοποιήθηκε επειδή το αρχείο δεν δώστε τη διαδικασία που ήταν απαραίτητη για τη βαφή αυτής της απόχρωσης.

Οι οδηγίες για το κόκκινο της Τουρκίας δίνονται με αυτά τα δείγματα. Αυτές οι οδηγίες είναι συνεπείς με τις άλλες διαδικασίες που διερευνήθηκαν για αυτήν την έρευνα. Αυτά τα φάσματα, τα οποία εμφανίζονται στο Σχήμα 25, είναι σύμφωνα με αυτά που δίνονται στο Σχήμα 24. Τα δείγματα Persoz εμφανίζουν επιπλέον ζώνες για

τέντωμα COO-. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στο γεγονός ότι το ελαιόλαδο που χρησιμοποιήθηκε για την επεξεργασία του λαδιού είναι πιθανό να έχει ταγγίσει σε αυτή τη χρονική στιγμή.



Σχήμα 14.



Σχήμα 15.

Τα ευρήματα αυτής της μελέτης υποδεικνύουν ότι το λάδι σε ίνες είναι μια χρήσιμη χημική ένδειξη για τη μη επεμβατική αναγνώριση FTIR-ATR και DRIFTS υφασμάτων που έχουν βαφτεί χρησιμοποιώντας την τεχνική του κόκκινου της Τουρκίας. Και οι δύο μέθοδοι ήταν επιτυχείς στην αναγνώριση των ισχυρών τεντωτικών λωρίδων που δημιουργούνται από τις ομάδες λιπαρών οξέων C=O και COO-, οι οποίες δεν υπάρχουν στην κυτταρίνη του calico. Ωστόσο, η συσκευή DRIFTS απέδωσε μεγαλύτερα ευρήματα και ήταν πιο κατάλληλη για τα ιστορικά στοιχεία από οποιοδήποτε άλλο είδος συσκευής.

Σύμφωνα με τα ευρήματα αυτής της έρευνας, η επεξεργασία του βαμβακιού με λάδι, που είναι ένα κρίσιμο βήμα στη διαδικασία, μπορεί να αναγνωριστεί ως κόκκινο της Τουρκίας χρησιμοποιώντας τις μεθόδους FTIR και DRIFTS για ανάλυση. Αυτό προσδιορίστηκε με την παρατήρηση λωρίδων λαδιού που βρίσκονταν πάνω από το σήμα χύδην βαμβακιού. Αυτό έγινε λόγω του γεγονότος ότι τα λιπαρά οξέα που σχηματίζονται από την επεξεργασία λαδιού περιλαμβάνουν ομάδες COO⁻ και C=O.

Η απουσία αυτών, που χαρακτηρίζονται από ισχυρές τεντωτικές δονήσεις, φαίνεται στην κυτταρίνη. Και οι δύο προσεγγίσεις ήταν επιτυχείς. Ωστόσο, η διεπαφή DRIFTS ήταν σε θέση να αναγνωρίσει μεγαλύτερο αριθμό αντικειμένων και ήταν καλύτερα προσαρμοσμένη στα παλαιότερα υφάσματα. Ακόμα κι αν υπάρχει θεραπεία με λάδι, το FTIR είναι μια γρήγορη και μη επεμβατική μέθοδος για να διαπιστωθεί εάν υπάρχει ή όχι κόκκινο της Τουρκίας.

Τα ευρήματα της ανάλυσης χρωστικής υγρής χρωματογραφίας εξαιρετικά υψηλής απόδοσης (UHPLC) του κόκκινου Τουρκίας και των βαφών αναφοράς από τον 19ο αιώνα καθιστούν δυνατό να εξακριβωθεί το είδος της βαφής που χρησιμοποιήθηκε και ο κατά προσέγγιση χρόνος κατασκευής της.

Σε υφάσματα που έχουν βαφτεί με συνθετική αλιζαρίνη, μπορεί να παρατηρηθούν κορυφές για ανθραπουρπουρίνη και φλαβοπουρπουρίνη. Αυτές οι κορυφές παράγονται κατά τη διαδικασία σύνθεσης και δεν υπάρχουν στο ριζάρι.

Η παρουσία κορυφών πουρπουρίνης και αλιζαρίνης καθιστά δυνατό τον εντοπισμό του κόκκινου Τουρκίας που έχει χρωματιστεί με ριζάρι. Το Garancine μπορεί να χρησιμοποιήθηκε για το χρωματισμό δειγμάτων που περιελάμβαναν ίχνη ανθραπουρπουρίνης αλλά όχι φλαβοπουρπουρίνης.

Ωστόσο, για να εξαχθούν συμπεράσματα που είναι πιο οριστικά, είναι απαραίτητο να έχουμε ένα μεγαλύτερο δείγμα αναφορών που να περιέχουν εγγυήσεις. Από τον Φεβρουάριο του 2017, η CTC θα διεξάγει έρευνα σχετικά με την ανθεκτικότητα και την ανθεκτικότητα των υφασμάτων κόκκινου Τουρκίας. Αυτή η μελέτη θα διαρκέσει για μεγάλο χρονικό διάστημα.

Οι μετρήσεις TOF-SIMS, XPS και υπέρυθρων μετασχηματισμού Fourier (FTIR) χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη μελέτη για την αξιολόγηση εμπορικών

φυσικών βαφών καθώς και παραδοσιακών μεταξωτών υφασμάτων που είχαν χρωματιστεί με φυτικά εκχυλίσματα.

Με τη χρήση αυτής της τεχνικής, αποφεύχθηκαν οι κουραστικές και επιβλαβείς διαδικασίες εκχύλισης που απαιτούνταν για τις φασματοφωτομετρικές και χρωματογραφικές προσεγγίσεις που είχαν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν. Κατόπιν αυτού, εντοπίστηκαν τα χημικά και λειτουργικά συστατικά των συστατικών της χρωστικής και των μυρωδικών που βρέθηκαν σε μεταξωτά υφάσματα που είχαν υποστεί επεξεργασία με φυτικά εκχυλίσματα (Lee et al., 2013).

Τα φάσματα TOF-SIMS του βαμμένου μεταξιού υφάσματος έδειξαν την παρουσία ιόντων στοιχείων που παρέχονταν από μεταλλικές ενώσεις, καθώς και ιόντα θραυσμάτων και ιόντα μορίων που ελήφθησαν από φυτικές βαφές.

Τα αποτελέσματα ToF-SIMS, XPS και FTIR έχουν τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν ως χρήσιμη βάση δεδομένων αναφοράς για τη σύγκριση τους με δεδομένα για το παραδοσιακό κορεατικό μεταξωτό ύφασμα και την κατανόηση των εξαρτημάτων που χρησιμοποιούνται για την παραδοσιακή βαφή.

Ως συνέπεια αυτού, τα ευρήματα αυτής της μελέτης παρέχουν στοιχεία ότι οι επιφανειακές μέθοδοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη διεξαγωγή μικροκαταστροφικής ανάλυσης σε κορεατικά έγχρωμα μεταξωτά υφάσματα και βαφές που προέρχονται από φυτά.

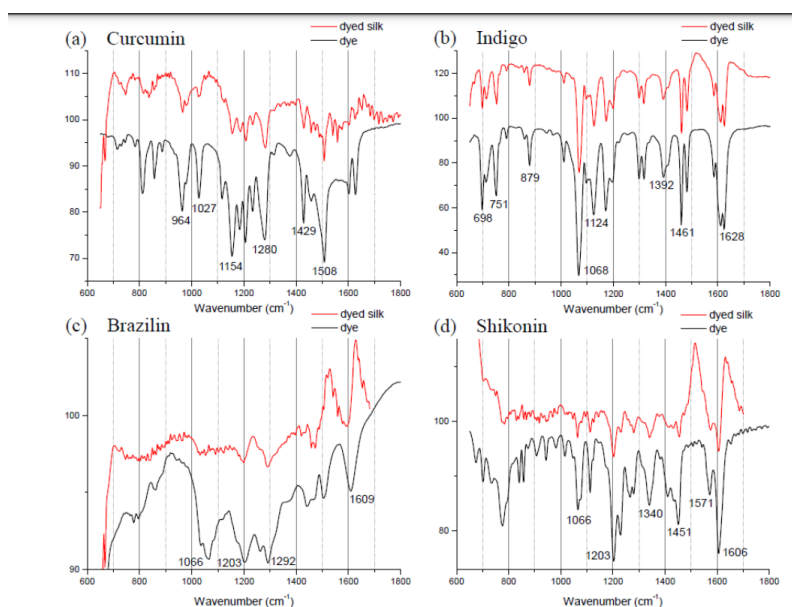
Μερικά από τα φυτικά χρώματα που επιλέχθηκαν για αυτήν την έρευνα ήταν η κερσετίνη, η βραζιλίνη, η σικονίνη και η κουρκουμίνη. Το Indigo ερευνήθηκε επίσης. Στον Πίνακα 1, μπορείτε να βρείτε τους εμπειρικούς τύπους, τα μοριακά βάρη και τις χημικές δομές αυτών των τριών ουσιών.

Για τους σκοπούς της ανάπτυξης της τεχνικής FTIR για την αναγνώριση βαφής, αναπτύχθηκαν τόσο τα χρωματιστά μεταξωτά υφάσματα όσο και οι εμπορικές βαφές.

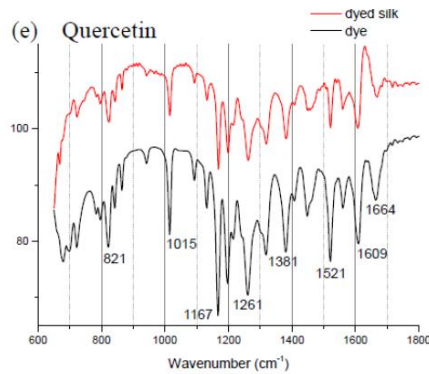
Τόσο τα φάσματα FTIR μεταξωτών υφασμάτων που έχουν χρωματιστεί με κουρκουμίνη, λουλακί, βραζιλίνη, σικονίνη και κερκετίνη, καθώς και τα φάσματα FTIR μεταξωτών υφασμάτων που έχουν κατασκευαστεί με εμπορικές βαφές, συγκρίνονται στο Σχήμα 16.

Το ύφασμα ήταν χρωματισμένο αφαιρώντας το μετάξι που δεν είχε βαφτεί. Ως υλικό χρησιμοποιήθηκε μετάξι που δεν είχε χρωματιστεί για να παραχθεί το φάσμα αναφοράς. Δεν υπήρχε τρόπος να καθοριστεί εάν τα φάσματα FTIR περιλάμβαναν ή όχι συστατικά βαφής εάν δεν πραγματοποιούνταν φασματικές αφαιρέσεις. Μέσω της χρήσης της φασματικής αφαίρεσης, ήταν απλό να εντοπιστούν ποιες μεταξωτές κλωστές είχαν βαφτεί.

Τα φάσματα του indigo εμφανίζουν τρεις μοναδικές κορυφές: μία σε συχνότητα 2360 cm^{-1} , η οποία αντιστοιχεί στο τέντωμα του δεσμού N-H. Μια άλλη κορυφή στα 1628 cm^{-1} αντιστοιχεί στο τέντωμα του δεσμού C=O, και μια κορυφή στα 1392 cm^{-1} αντιστοιχεί στην κάμψη του δεσμού N-H. Επιπλέον, στα 1461 , 1483 και 1585 cm^{-1} , υπάρχουν περαιτέρω διακριτές κορυφές που αντιστοιχούν στη δόνηση C=C του αρωματικού δακτυλίου.



Σχήμα 16.



Σχήμα 17.

Προκειμένου να δημιουργηθεί μια ισχυρή σύνδεση μεταξύ του υφάσματος και του χρώματος, οι φυσικές βαφές αναμίχθηκαν με ορυκτά που ήταν άμεσα διαθέσιμα στο φυσικό περιβάλλον.

Όταν προστίθενται και άλλες ουσίες στη διαδικασία βαφής, τα χρώματα γίνονται πιο ζωντανά και παραμένουν στη θέση τους για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Παρόλα αυτά, δεν υπήρξαν ενδείξεις παρεμβολής από το μόρφωμα σύμφωνα με τα φάσματα FTIR.

Στο Σχήμα 17, είναι προφανές ότι τα φάσματα μετασχηματισμού υπερέθρων Fourier (FTIR) μεταξωτών υφασμάτων που ήταν χρωματισμένα με λουλακί του εμπορίου, μεταξωτά υφάσματα με ψευδάργυρο και μεταξωτά υφάσματα που βάφτηκαν με εκχύλισμα indigo είχαν μοναδικές κορυφές το 1628, 1124 , και 1068 cm^{-1} .

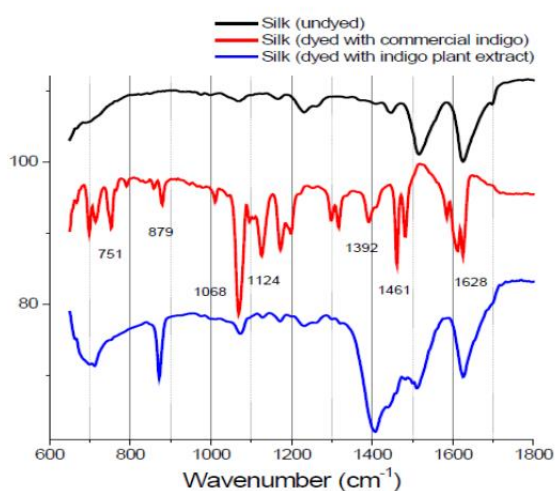
Δεδομένου ότι το indigo είναι η κύρια χρωστική ουσία που βρίσκεται στα φυτά indigo, αυτό δείχνει ότι η προσέγγιση FTIR είναι αξιόπιστη, κάτι που δεν είναι ασυνήθιστο και δεν πρέπει να προκαλεί έκπληξη.

Στην έρευνα, δυστυχώς, διαπιστώθηκε ότι η τεχνική φασματοσκοπίας υπερέθρων μετασχηματισμού Fourier (FTIR) δεν ήταν ικανή να διακρίνει τα διάφορα συστατικά βαφής που υπάρχουν στο μεταξωτό ύφασμα που είχε βαφτεί με τα άλλα φυσικά εκχυλίσματα.

Για τους σκοπούς αυτού του πειράματος, οι ερευνητές έφτιαξαν χρωματιστό μεταξωτό ύφασμα χρησιμοποιώντας τη συνήθη διαδικασία βαφής. Αυτό συμβαίνει

παρά το γεγονός ότι οι ποσότητες χρωστικών που χρησιμοποιούνται με αυτόν τον τρόπο θα μπορούσαν να είναι κάτω από το όριο ανίχνευσης του FTIR.

Τα φάσματα υπερέθρου μετασχηματισμού Fourier τριών διαφορετικών μεταξωτών υφασμάτων φαίνονται στο Σχήμα 18. Δύο από αυτά τα υφάσματα χρωματίστηκαν χρησιμοποιώντας εκχύλισμα φυτού indigo, ενώ το τρίτο βάφτηκε με λουλακί του εμπορίου. Οι κορυφές είναι εύκολα αναγνωρίσιμες λόγω της ασυνήθιστης εμφάνισής τους. Τα φάσματα έχουν μετακινηθεί κατακόρυφα για να γίνουν πιο κατανοητές οι πληροφορίες.



Σχήμα 18.

Παρόλο που ήταν δυνατό να διαχωριστούν ορισμένα από τα συστατικά της βαφής που υπήρχαν στο μεταξωτό ύφασμα χρησιμοποιώντας την τεχνική μετασχηματισμού υπερέθρων Fourier (FTIR), δεν ήταν δυνατό να γίνει διάκριση μεταξύ βαφών που ανήκαν στην ίδια χημική κατηγορία και δεν πρόσφερε ολοκληρωμένη εικόνα του μεταξωτού υφάσματος που ερευνούνταν.

Παρόλα αυτά, αυτή η προσέγγιση είναι αποτελεσματική όταν χρησιμοποιείται ως σάρωση πριν από το δείγμα προκειμένου να μειωθεί η ποσότητα των δεδομένων που συλλέγονται.

Ανάλυση κόκκινου βαμμένου υφάσματος με FTIR

Υπεύθυνος ανάλυσης: Σταμάτης Μπογιατζής, καθηγητής ΠαΔΑ

Παραδόθηκε προς ανάλυση τεμάχιο κόκκινο βαμμένου υφασμάτινου νήματος με σκοπό να διευκρινιστεί το είδος της βαφής. Παράλληλα παραδόθηκε και τεμάχιο του φυτού ριζάρι, με σκοπό να διασταυρωθεί πιθανή σύμπτωση της βαφής με τη χρωστική που προέρχεται από το συγκεκριμένο φυτό.

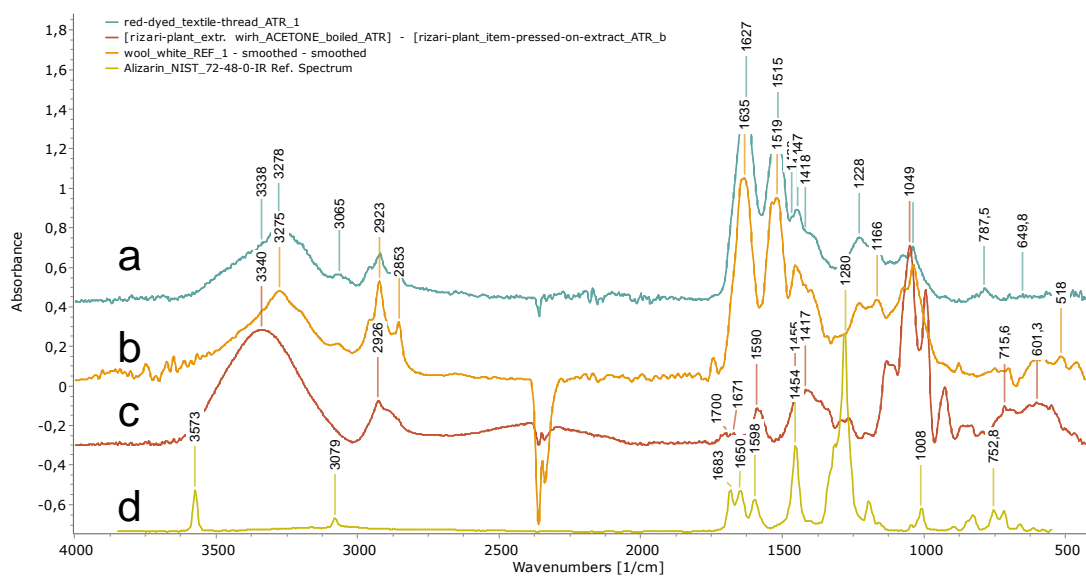
Σε όλες τις περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία FTIR με τη μέθοδο ATR (ATR-FTIR).

Μέθοδοι, οργανολογία: χρησιμοποιήθηκε το φασματόμετρο υπερύθρου Bruker Alpha II, με το εξάρτημα ATR της ίδιας εταιρείας. Η λήψη των φασμάτων έγινε στην εύρος 4000-400 cm^{-1} με διακριτική ικανότητα 4 cm^{-1} . Το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη των φασμάτων ήταν το Opus v8.0, ενώ για την επεξεργασία και την παρουσίαση των φασμάτων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Spectragryph v1.2 .

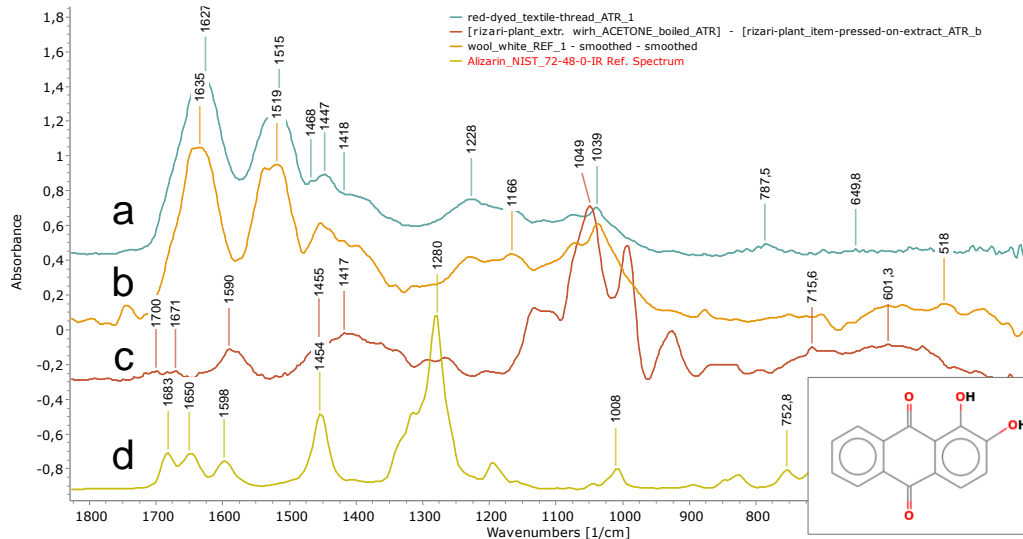
Φάσμα FTIR του νήματος: τεμάχιο του νήματος τοποθετήθηκε στον κρύσταλλο ATR και πιέστηκε με το ειδικό έμβολο ώστε να εξασφαλιστεί η μέγιστη δυνατή επαφή με την επιφάνεια του κρυστάλλου. Το φάσμα που λήφθηκε εμφανίζεται στην Εικόνα 1a.

Ανιχνεύεται κυρίως το υλικό του υφάσματος το οποίο ταυτοποιείται ως μαλλί, βάση της πρωτεϊνικής σύστασης και των χαρακτηριστικών κορυφών του μαλλιού με μέγιστα στις τιμές 3275 (αμιδική A), 3065 (αμιδική B), 1627 (αμιδική I), 1515 (αμιδική II) και 1228 (αμιδική III). Για σύγκριση, παρατίθεται και ανάλογο πρότυπο φάσμα από μάλλινο νήμα (γνωστό δείγμα) το οποίο παρουσιάζει τις ίδιες κορυφές με τα αντίστοιχα μέγιστα (Εικόνα 1b). **Στο φάσμα 1a δεν παρατηρείται με ευκρίνεια κάποιο πρόσθετο συστατικό σε σύγκριση με το πρότυπο φάσμα 1b, πόσο δε μάλλον που να αποδίδεται σε παρουσία χρωστικής. Αυτό συμβαίνει πιθανότατα λόγω της μικρής σχετικά ποσότητας του προσροφώμενου υλικού της χρωστικής στο υπόστρωμα του υφάσματος.**

Φάσμα FTIR της χρωστικής από το ριζάρι: τεμάχιο του φυτού εκχυλίστηκε με αιθανόλη υπό ελαφρά θέρμανση επί 30' περίπου. Το φυτό περιέχει μίγμα οργανικών ερυθρών χρωστικών με κύριο συστατικό την **αλιζαρίνη** (1,2-διυδροξυ-ανθρακινόνη, ένθετος χημ. τύπος στην Εικόνα 1d). Από το ερυθρά χρωματισμένο διάλυμα μια σταγόνα εναποτέθηκε στον κρύσταλλο ATR μέχρι πλήρους εξάτμισης. Από το στερεό κόκκινο υπόλειμμα λήφθηκε φάσμα FTIR (Εικόνα 1c) στο οποίο εμφανίζονται χαρακτηριστικές κορυφές που αποδίδονται σε αρωματικούς δακτυλίους ανθρακινόνης ($1700, 1671, 1590 \text{ cm}^{-1}$) καθώς και έντονες κορυφές γλυκόζης ($3340, 1134, 1049, 995 \text{ cm}^{-1}$) η οποία είναι συνδεδεμένη με τη χρωστική στο περιβάλλον του φυτού. Για σύγκριση, παρατίθεται και πρότυπο φάσμα αλιζαρίνης (βιβλιοθήκη NIST), (Εικόνα 1d).



(i)



(ii)

Εικόνα 1. (i) πλήρες φάσμα, (ii) λεπτομέρεια φάσματος στην περιοχή 1800-400 cm⁻¹. Και στις δύο εικόνες, (a): φάσμα ATR-FTIR του δείγματος αγνώστου βαμμένου νήματος, (b) φάσμα ATR-FTIR γνωστού δείγματος μάλλινου νήματος, (c) φάσμα ATR-FTIR από εκχύλισμα ριζαριού, και (d) πρότυπο φάσμα (βιβλιοθήκη NIST) αλιζαρίνης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Amin, E. A. (2018). CONSERVATION OF A GAUZE TEXTILE FROM THE TULUNID PERIOD IN EGYPTIAN TEXTILE MUSEUM, CAIRO. *International Journal of Conservation Science*, 9(1).
- Barber, E.J.W. (1991). *Prehistoric Textiles: The Development of Cloth in the Neolithic and Bronze Ages with Special Reference to the Aegean*. Princeton: Princeton University Press.
- Bates, J. B. (1976). Fourier Transform Infrared Spectroscopy: The basic principles and current applications of a rapidly expanding technique are reviewed. *Science*, 191(4222), 31-37.

- Booyens, J., & Thantsha, M. S. (2014). Fourier transform infra-red spectroscopy and flow cytometric assessment of the antibacterial mechanism of action of aqueous extract of garlic (*Allium sativum*) against selected probiotic *Bifidobacterium* strains. *BMC complementary and alternative medicine*, *14*, 1-11.
- Caley, E. R. (2008). The Leyden and Stockholm Papyri, Greco-Egyptian Documents From the Early 4th Century AD, ed. *W. B. Jensen, University of Cincinnati, Cincinnati*.
- Cardon, D. (2007). Natural dyes. *Sources, tradition, technology and science*, 268.
- Casselmann, K. D. (2001). *Lichen dyes: the new source book*. Courier Corporation.
- Chamberlain, C. (1944). The staining effect of oral feeding of madder root on the long bones of the albino rat, University of Southern California. ProQuest Dissertations and Theses.
- Crowfoot, G. M., & Davies, N. D. G. (1941). The Tunic of Tut'ankhamūn. *The Journal of Egyptian Archaeology*, *27*(1), 113-130.
- Davis, R., & Mauer, L. J. (2010). Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy: a rapid tool for detection and analysis of foodborne pathogenic bacteria. *Current research, technology and education topics in applied microbiology and microbial biotechnology*, *2*, 1582-1594.
- Dean, J. (2014). *Heritage of Colour: Natural Dyes Past and Present*, Great Britain: Search Press.
- Eastwood, G. M. (1984). Egyptian dyes and colours. *Dyes on historical and archaeological textiles*, *3*, 9-19.
- Fodor, G. E., Kohl, K. B., & Mason, R. L. (1996). Analysis of gasolines by FT-IR spectroscopy. *Analytical Chemistry*, *68*(1), 23-30.
- Gleba, M., & Ulla, M. (2012). *Textiles and textile production in Europe from prehistory to AD 400* (pp. 1-480). Oxbow Books.
- Goodwin, J. (1982). *A Dyer's Manual*, London: Pelham Books Ltd.
- Grierson, S. (1986). *The Colour Cauldron*, Scotland: Interweave Press.

- Hartl, A., Gaibor, A.N.P., van Bommel, M., Hofmann-de Keijzer, R. (2015a). Searching for blue: experiments with woad fermentation vats and an explanation of the colours through dye analysis. *Journal of Archaeological Science Reports* 2: 9-39.
- Hartl, A., van Bommel, M., Joosten, I, Hofmann-de Keijzer, R.; Grömer, K.; RöselMautendorfer, H.; Reschreiter, H. (2015b). Reproducing colourful woven bands from the Iron Age salt mine of Hallstatt in Austria: an interdisciplinary approach to acquire knowledge of prehistoric dyeing technology. *Journal of Archaeological Science Reports* 2: 569-595.
- Inoue, K., Yoshida, M., Takahashi, M., Fujimoto, H., Shibutani, M., Hirose, M., & Nishikawa, A. (2009). P16: Potent carcinogenicity of madder-color-related alizarin and rubiadin in a rat medium-term multi-organ bioassay. *Experimental and Toxicologic Pathology*, 61(4), 409-410.
- Lee, J., Kang, M. H., Lee, K. B., & Lee, Y. (2013). Characterization of natural dyes and traditional Korean silk fabric by surface analytical techniques. *Materials*, 6(5), 2007-2025.
- Linden, S. J. (Ed.). (2003). *The Alchemy Reader: From Hermes Trismegistus to Isaac Newton*. Cambridge University Press.
- MacEvoy, B. (2016). HandPrint website. URL: <https://www.handprint.com> (visited on 10/19/2018).
- Marinova, E., & Riehl, S. (2009). Carthamus species in the ancient Near East and south-eastern Europe: archaeobotanical evidence for their distribution and use as a source of oil. *Vegetation history and archaeobotany*, 18, 341-349.
- Munksgaard, E. (1981). A Gallic coat, *Archäologische Textilfunde: Textilsymposium Neumünster 6.4 -8.5.1981 NESAT 1st Symposium: Textilfunde from 500 BC-1000 AD*. Neumünster: Textilmuseum Neumünster, pp. 41-43.
- Marshall, J. (1931). Mohenjodaro and the Indus Valley civilization. *Arthur Probsthain, London*.

- Meyer-Jacob, C. (2010). Fourier transform infrared spectroscopy (FTIRS): model development for inferring biogeochemical properties in the 3.6 Ma sediment record of Lake Elgygytgyn. *NE Siberia*.
- Muller, J. (1981). Fossil pollen records of extant angiosperms. *The Botanical Review*, 47, 1-142.
- Nakanishi, F., Nagasawa, Y., Kabaya, Y., Sekimoto, H., & Shimomura, K. (2005). Characterization of lucidin formation in *Rubia tinctorum* L. *Plant Physiology and Biochemistry*, 43(10-11), 921-928.
- Ozen, E., Yeniocak, M., Goktas, O., Alma, M.H., Yilmaz, F. (2014). Antimicrobial and antifungal properties of madder root (*Rubia tinctorum*) colorant used as an environmentally-friendly wood preservative, *BioResources* 9(2): 1998- 2009.
- Roberts, M. (2017). Growing and harvesting madder, dyeing with madder, madder dye plant at Wild Colours Natural Dyes.
- Roebroeks, W., Sier, M. J., Nielsen, T. K., De Loecker, D., Parés, J. M., Arps, C. E., & Mücher, H. J. (2012). Use of red ochre by early Neandertals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(6), 1889-1894.
- Rotich, V., Wangila, P., & Cherutoi, J. (2022). FT-IR Analysis of Beta vulgaris Peels and Pomace Dye Extracts and Surface Analysis of Optimally Dyed-Mordanted Cellulosic Fabrics. *Journal of Chemistry*, 2022.
- Sepaskhah, A.R., Beirouti, Z. (2009). Effects of irrigation interval and water salinity on growth of madder (*Rubia tinctorum* L.), *International Journal of Plant Production* 3(3): 1-15.
- Simpson, B., Ogorzaly, M. (2001). *Economic Botany: Plants in Our World*, 3rd edition. Boston: McGraw-Hill.
- Strand, E., Nosch, M-L. (2015). *Tools, Textiles and Contexts: Investigating Textile Production in the Aegean and Eastern Mediterranean Bronze Age*, Oxford: Oxbow Books.
- Surowiec, I., Szoztek, B., Trojanowicz, M. (2007). HPLC-MS on anthraquinoids, flavinoids, and their degradation products in analysis of natural dyes in archaeological objects, *Journal of Separation Science* 30: 2070-2079.

- Taylor, G.W. (1999). Reds and purples: from the classical world to pre-conquest Britain, Textiles in Northern Archaeology, NESAT III: Textile Symposium in York 6-9 May 1987, London: Archetype, pp. 37-46.
- Van Elslande, E., Guérineau, V., Thirioux, V., Richard, G., Richardin, P., Laprèvote, O., ... & Walter, P. (2008). Analysis of ancient Greco–Roman cosmetic materials using laser desorption ionization and electrospray ionization mass spectrometry. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 390, 1873-1879.
- Walton Rogers, P. (1999). Dyes in the Hochdorf textiles. *Hochdorf IV, Die Textilfunde aus dem späthallstattzeitlichen Fürstengrab von Eberdingen-Hochdorf (Kreis Ludwigsburg) und weitere Grabtextilien aus hallstatt-und laténezeitlichen Kulturgruppen. Forschungen und Berichte zur Vor-und Frühgeschichte Baden-Württembergs*, 70, 240-245.
- Wertz, J. H., Quye, A., France, D., Tang, P. L., & Richmond, L. (2017). Authenticating Turkey red textiles through material investigations by FTIR and UHPLC.
- Yasui, Y., & Takeda, N. (1983). Identification of a mutagenic substance, in *Rubia tinctorum* L.(madder) root, as lucidin. *Mutation Research Letters*, 121(3-4), 185-190.
- Yusef, M., Shabbir, M., Mohammed, F. (2017). Natural colourants: historical, processing, and sustainable prospects, *Natural Products and Bioprospecting* 7: 123-145.
- Zarkogianni, M., Papiaka, Z. E., & Tsatsaroni, E. (2009). Identification and quantitative determination of madder by high performance liquid chromatography: Application to historical textiles. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*®, 32(16), 2334-2345.
- Zohary, D., Hopf, M., & Weiss, E. (2012). *Domestication of Plants in the Old World: The origin and spread of domesticated plants in Southwest Asia, Europe, and the Mediterranean Basin*. Oxford University Press.