

ÇİVİT MAVİSİNİN ÖZELLİKLERİ, YAĞLI BOYA RESİMLERDE KULLANIMI VE BOZULMASININ İNCELENMESİ

THE CHARACTERISTICS OF INDIGO, ITS USE IN OIL PAINTINGS AND EXAMINATION OF ITS DEGRADATION

Makale Bilgisi | Article Info

Başvuru: 30 Ekim 2025	Received: October 30, 2025
Hakem Değerlendirmesi: 07 Kasım 2025	Peer Review: November 07, 2024
Kabul: 04 Aralık 2025	Accepted: December 04, 2025

DOI : 10.22520/tubaar.1813660

Emine TORGAN GÜZEL*

Özet

Bu çalışmanın konusu, doğal ve sentetik indigo boyalarının başta yağlı boya resimler olmak üzere farklı yüzeylerde kullanıldığında zamanla meydana gelen bozulmaların nedenlerini, olası bozulma mekanizmaları ve bozulma ürünlerinin yapısını incelemektir. Bunun yanı sıra, bu boya ve pigmentlerin elde edildiği doğal kaynaklar, özellikleri, kimyasal yapıları, tarihçeleri ve tespit için günümüze kadar uygulanmış analiz yöntem ve teknikler de çalışmanın kapsamını oluşturmaktadır. Yağlı boya resimlerde çeşitli faktörler indigonun bozulmasına yol açabilmektedir. Bu faktörler arasında indigonun kalitesi, içerdiği aktif bileşenlerin oranı, pigment hazırlama yöntemi ve resimlerde üst ya da alt katmanda kullanılmış olması yer alır. Ayrıca, gılaze gibi kullanıldığı teknik, kurşun beyazı ve tebeşir beyazı gibi diğer malzemelerle karışımı ve yüzeye uygulanma şekli de bozulmasına katkıda bulunabilir. Bu sayılan nedenlerin yanında çivit mavisinin renk solması, renk matlaşması ve/veya renk bozulmasının en önemli sebebi doğal ve yapay ışık kaynaklarıdır. Bu durum, bu boyalarla çalışan sanatçı, ressam, müzeci, araştırmacı ve koruma uzmanları tarafından uzun yıllardır bilinmektedir. Yapılan incelemeler, bu alanda gerçekleştirilen çalışmaların oldukça sınırlı olduğunu ve ulusal düzeyde bütüncül bir çalışmanın bulunmadığını göstermiştir. Bu çalışma ile ülkemizde söz konusu boya ve pigmentlere ilişkin sorunların daha iyi anlaşılması ve özellikle resim koruma uzmanları, bu eserleri barındıran müze personelleri, ressam ve sanatçılara yarar sağlayacağı düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Indigo, Çivit Mavisini, Yağlı Boya Resim, Renk Solması, Koruma-Onarım

* Dr., Ankara Üniversitesi, Kültür Varlıklarını Koruma ve Onarım Anabilim Dalı, Ankara / Türkiye.
e-posta: torganemine@gmail.com ORCID: 0000-0002-2539-9738

Bu makalenin atf künyesi / *How to cite this article:* Torgan Güzel, E. (2025). Çivit mavisinin özellikleri, yağlı boya resimlerde kullanımı ve bozulmasının incelenmesi. *TÜBA-AR*, 37, 191-222. <https://doi.org/10.22520/tubaar.1813660>



Abstract

The subject of this study is to examine the causes of deterioration that occur over time when natural and synthetic indigo dyes are used on different surfaces, especially oil paintings, the possible mechanisms of deterioration, and the structure of the deterioration products. Additionally, this study encompasses the natural sources of these dyes and pigments, their properties, chemical structures, historical contexts, and the analytical methods and techniques used to identify them to date. In oil paintings, various factors can lead to the deterioration of indigo. These factors include the quality of the indigo itself, the proportion of active ingredients it contains, the method of pigment preparation, and whether it is used in the top or bottom layer of the paintings. Additionally, the technique used, such as glaze, its mixture with other materials such as lead white or chalk, and the way it is applied to the surface can also contribute to its degradation. Among the various factors mentioned, the primary cause of color fading, dulling, and deterioration in indigo blue is exposure to natural and artificial light sources. This status has been known for many years by artists, painters, curators, researchers, and conservation specialists who work with these paints. Investigations revealed that works in this area were limited, and there was no comprehensive study conducted at the national level. It is believed that this study will provide a better understanding of the problems associated with these paints and pigments in our country, and it will be particularly beneficial for painting and artwork conservation specialists, museum staff who house these works, painters, and artists.

Keywords: Indigo, Indigo Blue, Oil Painting, Color Fading, Conservation-Restoration

Renkleri sevmek ve onu her alanda kullanmak insanın doğasında vardır (Palmer & Schloss 2010, s. 8877). Bu nedenle, boya ve pigmentlerin binlerce yıl öncesinde kullanılmaya başlanması hiç de şaşırtıcı değildir (Melikhov ve ark., 2025, s. 5435). İnsanoğlunun çevresini renklendirmek için kullandığı boyalar inorganik ve organik kökenli olabilir. Organik kökenli boyalar, doğadan elde edilen bitkisel, hayvansal, vb. kaynaklıdır (Alkan ve ark., 2017, s. 769; Cardon, 2007; Devecioğlu ve ark., 2012, s. 133; Karadağ, 2007; Shahid ve ark., 2013, s. 310; Torgan Güzel ve ark., 2019, s. 1654). Doğal boyalar arasında, geniş kaynak çeşitliliği, daha kolay elde edilebilirlik ve iyi boyama sonuçları nedeniyle bitkisel kökenli boyalar tarih boyunca en çok tercih edilenler arasında olmuştur (Lech & Fornal, 2020; Zhou ve ark., 2023). Buna karşın bu tür boyalar düşük stabilitesinden dolayı ışığa, yüksek sıcaklığa, bağıl neme ve hava kirleticileri gibi çevresel faktörlere karşı hassastırlar ve bu da renklerinin solmasına ve hatta matlaşmasına neden olmaktadır (Zhou ve ark., 2023).

Doğal organik boyaların kullanımı 19. yüzyılın ikinci yarısında sentetik boyaların sentezi (1854'de) ile giderek son bulmuştur (Cardon, 2007, s. 1; Karadağ, 2007, s. 9; Witkoş ve ark., 2015, s. 1244). Sentetik boyaların doğal boyaların yerini alması özellikle tekstil ürünlerinin renklendirilmesinde daha fazla çeşitlilikte renge ulaşılmasına neden olmuştur. Bu durum sadece renk çeşitliliği ile ilişkili değildir. Aynı zamanda, sentetik boyaların daha ucuz oluşları, daha kolay ve hızlı üretilebilirliği, küçük miktarlarda daha yoğunlukta boya elde edilmesi ve daha az yer kaplaması gibi çeşitli faktörler yer almaktadır (Cardon, 2007, s. 1, 2). Doğal boyalar arasında en yaygın kullanılan boyalardan biri indigo olmuştur (Balfour-Paul, 1998, s. 11; Cardon, 2007, s. 335-337; Choi, 2021; Schweppe, 1997, s. 81-91). İndigo, karakteristik mavi renge sahip organik bir boyadır ve vat/küp indigoid boyalar sınıfına aittir (Bankole ve ark., 2017, s. 4639; Poulin, 2007, s. 49).

İndigo kelimesi Yunanca "Hindistan'dan gelen madde" anlamına gelen *indikon/indicum* kelimesinden türemiştir (Schweppe, 1997, s. 82; Cardon, 2007, s. 335; Poulin, 2007, s. 49; Melikhov ve ark., 2025, s. 5436). İndigo boyası üreten 700'den fazla bitki vardır (Cardon, 2007, s. 353). İndigo, bu bitkilerin yapraklarından elde edilen koyu mavi renkte bir boyadır. En popüler kaynakları; çivit otu (*Isatis tinctoria*), Hint çividi (*Indigofera tinctoria*), Guatemala çividi (*Indigofera suffruticosa*), Bengal çividi (*Indigofera arrecta*) ve Japon çividi (*Persicaria/Polygonum tinctorium*) olarak sıralanabilir (Song ve ark., 2010, s. 281, 282; Witkoş ve ark., 2015, s. 1244; Vandivere ve ark., 2019, s. 9). Bu bitkilerin doğal yaşam alanına bakılacak olunursa; çivit otu (*Isatis tinctoria*) bitkisi Avrupa'da (Karadağ, 2007, s. 40; Schweppe, 1997, s. 282, 289); Hint çividi (*Indigofera tinctoria*) bitkisi Afrika'nın çoğu ülkesinde, Asya (özellikle Hindistan başı çeker) ve Avustralya'da; Guatemala çividi (*Indigofera suffruticosa*) Orta ve Güney Amerika'da; Bengal çividi (*Indigofera arrecta*) Afrika'nın bazı bölgeleri, İsviçre ve Güney Arap yarımadasında ve Japon çividi (*Persicaria/Polygonum tinctorium*) yoğunlukla Uzak Doğu'da (özellikle Japonya) yetişen bitkilerdir (Cardon, 2007, s. 354-367).

Yukarıda da bahsedildiği gibi indigonun ana kaynak bitkilerinden biri olan Hint çividi (*Indigofera tinctoria*) Hindistan ve diğer tropikal bölgelerde, çivit otu (*Isatis tinctoria*) ise Avrupa'nın daha ılıman ikliminde yetişir. Bu nedenle Hint çividi (*Indigofera tinctoria*), ticaret yollarının daha sağlam bir şekilde kurulduğu 17. yüzyıla kadar Avrupa'da yaygın olarak kullanılmamıştır (Poulin, 2007, s. 49).

Yüzyıllar boyunca indigo, dünya çapında ticareti yapılan en değerli malzemelerden biri olmuş ve bu nedenle ona *mavi altın* adı verilmiştir (Hatch, 2025). İndigo, başlangıcından bu yana birçok ülkenin ekonomisinde, yoğunlukla tekstil boyama ve baskısında önemli bir rol oynamış, günümüzde de tekstil sektöründe kullanılmaya devam etmektedir (Mohammed ve ark., 2023, s. 1352). Tekstil sektöründe kullanılması sırasında çevreye verilen atık suların önlenmesi ve çevre kirliliği oluşturmaması adına günümüzde çok sayıda çalışma yürütülmekte, bunların başında da biyolojik ajanların (bakteri, mantar, vb.) kullanımı yer almaktadır (Banat ve ark., 1996; Bankole ve ark., 2017; Tian ve ark., 2013; Zee & Villaverde, 2005).

Çivit mavisi genellikle temiz su ve berrak gökyüzü ile ilişkilendirilmiştir (Melikhov ve ark., 2025, s. 5436). Tarih boyunca indigo ile boyanmış tekstiller, parlak ve doygun renkler vermiştir. Bundan dolayı birçok kültürde indigoya *sonsuz gece yarısı gökyüzü*, *gölgeli alacakaranlık* veya *erken şafak* gibi sembolik anlamlar yüklenmiştir (Hommes, 2004, s. 110).

Kültürel miras nesnelerinde indigo genellikle seramiklerde, duvar resimlerinde (Domenech-Carbó ve ark., 2014, s. 147-148; Pawlak ve ark., 2006, s. 613-614; Tagle ve ark., 1990, s. 156; Vázquez ve ark., 2011, s. 140), yağlı boya, suluboya ve tempera gibi çeşitli resim tekniklerinde (Hommes, 2004, s. 118, 156; Karapanagiotis ve ark., 2009, s. 231) kullanılmıştır. İndigo boyası esas olarak tekstil endüstrisinde kullanılsa da antik çağlardan itibaren Avrupa'da boya ve mürekkep yapımında, deri ve kâğıt boyamada da düzenli olarak kullanılmıştır (Balfour Paul, 1998, s. 207-215; Hommes, 2004, s. 114; Tello-Burgos ve ark., 2020, s. 8).

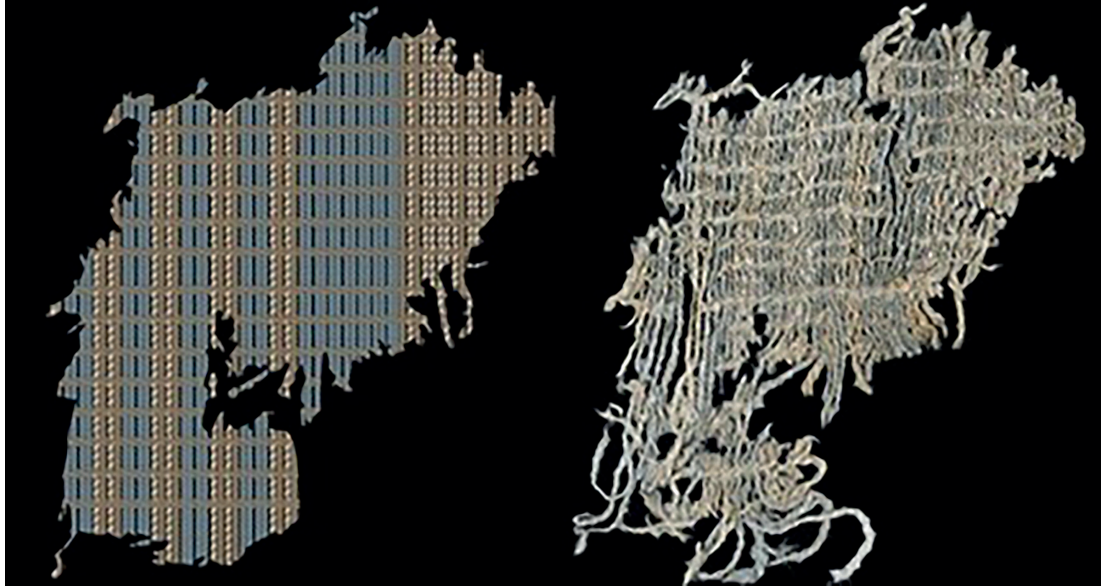
İndigonun Tarihçesi

İndigo ile doğal boyamacılığın bilinen en eski kanıtı Peru'da, Hueca Prieta arkeolojik alanında ortaya çıkarılan ve 6000 yıldan daha eski olduğu bilinen bir tekstil parçasıdır (Fig. 1). 2009 yılında Hueca Prieta'da yapılan kazılarda 8 adet mavi çizgili kumaş parçası bulunmuş ve bu parçaların 5'inde indigo boyası tespit edilmiştir (Splitstoser ve ark., 2016; Melikhov ve ark., 2025, s. 5436). Pakistan'ın İndus Vadisi'nde yapılan kazılarda da zemin taşları arasında MÖ 4000 yıllarına tarihlenen indigo boyası belirlenmiştir (Karadağ, 2007, s. 8).

Avrupa'da, Asya'nın bozkırlarına ve çöllere özgü, ancak daha soğuk iklimlerde yetiştirilmesi kolay bir bitki olan çivit otu (*Isatis tinctoria*) kullanılarak binlerce yıldır mavi boya üretilmektedir. Çivit otu, Hint çividi ile aynı boya bileşenlerini (ana bileşenler indigotin ve indirubin) içermesine rağmen, daha zayıf ve daha az ışık haslığına sahip bir renk üretmektedir (Hatch, 2025).

Figür 1

Peru'da Bulunan Dokuma Parçası (Sağ) ve Bu Parçanın İndigo ile Boyanmış Mavi Renkteki Alanlarını Gösteren Bilgisayar Destekli Diyagramı (Sol) / Textile Fragment Found in Peru (Right) and Its Computer-Aided Diagram Showing the Blue Areas Dyed with Indigo (Left) (Splitstoser ve ark., 2016)

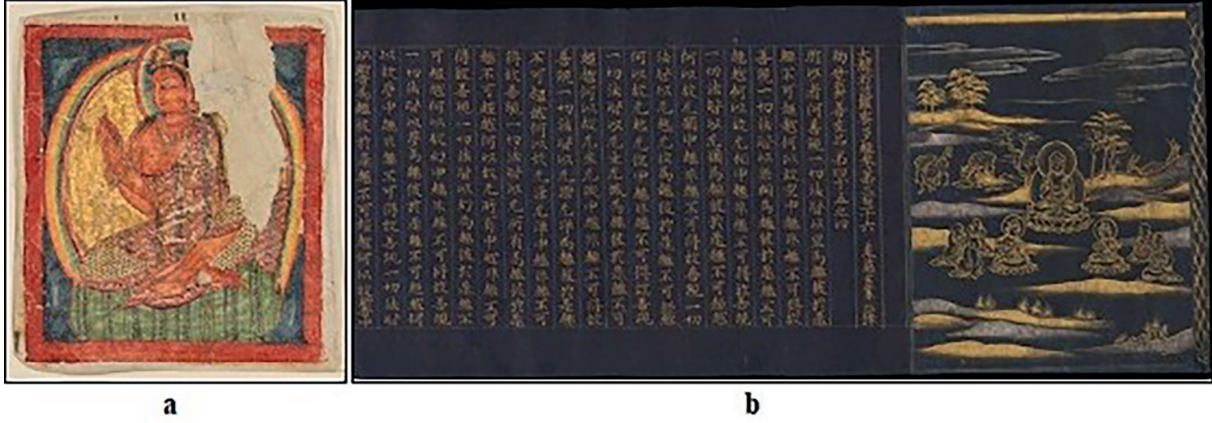


Hindistan'dan gelen Hint çividi ve bu bitki ile boyanmış tekstil ürünleri, Orta Çağ boyunca İpek Yolu üzerinden ticareti yapılan önemli malzemeler olmuştur. 16. yüzyılda Avrupa pazarına daha büyük miktarlarda Hint çividinin girmesi, yerel indigo ticareti için bir tehdit oluşturmuştur. İngiltere, Fransa ve Almanya'daki loncalar, şeytan olarak adlandırdıkları tropikal indigonun ithalatına sert yaptırımlar, hatta ölüm cezası bile uygulamışlardır. 17. yüzyılda bu düzenlemeler gevşetilmiş ve mavi tekstil ürünlerine olan talep arttıkça, Avrupa'nın tropikal indigo ithalatı daha önce hiç görülmemiş bir ölçekte hız kazanmıştır (Hatch, 2025). İndigo'nun Avrupa versiyonu olan çivit otu (*Isatis tinctoria*) eski Britanyalılar tarafından tenlerini maviye boyamak ve savaşta vahşi görünmelerini sağlamak için kullanıldığı bilinmektedir (Schweppe, 1997, s. 282-289).

İndigo ile resim yapmanın tarihi çok eskilere dayanır. Hindistan'da çivit mavisi en az MÖ 2000 yılından beri kâğıt ve duvar resimlerinde pigment olarak kullanılmıştır (Fig. 2). Çivit mavisinin boyalı kâğıda altın harflerle yazılmış ünlü "Mavi Kur'an" İslam hat sanatının en güzel örneklerinden biri olarak kabul edilmektedir (Hatch, 2025).

Figür 2

(a) Ashtasahasrika Prajnaparamita Sutra'dan 12. yüzyıla ait 8,5 × 7,5 cm2 Kâğıt Üzerine Yapılmış Resim (Metropolitan Sanat Müzesi, 2025a); (b) Yaklaşık 1175 Tarihli Büyük Bilgelik Sutrası (Daihannya-kyō) El Yazması. Çivit Mavisi ile Boyalı Kâğıt Üzerine Altın ve Gümüş Yazılar 25,4 × 18,1 cm2 (Metropolitan Sanat Müzesi, 2025b) / (a) *Illustration from the Ashtasahasrika Prajnaparamita Sutra, 12th-Century, on Paper, 8.5 × 7.5 cm2 (Metropolitan Museum of Art, 2025a); (b) Manuscript of the Great Wisdom Sutra (Daihannya-kyō), Dated c. 1175. Gold and Silver Inscriptions on Indigo-Dyed Paper, 25.4 × 18.1 cm2 (Metropolitan Museum of Art, 2025b)*



Milattan birkaç yüzyıl önce, tropikal İndigofera türlerinden elde edilen indigo, diğer lüks mallarla birlikte Yunanlılara ve Romalılara ihraç edilmiştir (Hommes, 2004, s. 113; Schweppe, 1997, s. 82;). Muhtemelen eski Yunanlılar ve Romalılar bitkiden elde edilen pigmenti bir resim pigmenti olarak kullanmışlardır (Waiboer & Schavemaker, 2017, s. 69). Hem Plinius hem de Vitruvius eserlerinde indigonun ressamların pigmenti olarak kullanıldığından bahsetmektedir (Hommes, 2004, s. 113). MS 1. yüzyıla tarihlenen Roma duvar resimlerinde de indigo tespit edilmiştir (Schweppe, 1993, s. 102).

1883 yılında Alman kimyacı Adolf von Baeyer (1835-1917) indigonun ana mavi renklendiricisi olan indigotin kimyasal yapısını belirlemiştir. İndigonun üretimi için ekonomik olarak uygulanabilir bir sürecin mükemmelleştirilmesi 14 yıl daha sürmüştür ve 1897 yılında BASF (Badische Anilin und Soda Fabrik), sentetik indigoyu piyasaya sürmüştür (Cardon, 2007, s. 336). Günümüzde, her yıl 5000 tondan fazla sentetik indigo üretilmektedir (Hatch, 2025) ve bunun çoğu kot pantolon ve diğer denim giysilerin boyanmasında kullanılmaktadır (Melikhov ve ark., 2025, s. 5436; Paul, 2015 s. 1-9). Doğal indigonun boyama ve resim paletleri için hala tarımı yapılıyor olsa da bu, bir zamanlar olduğundan çok daha küçük ve sürdürülebilir bir ölçekte gerçekleşmektedir. Günümüzde indigo yetiştiren Belçika merkezli "Lutea" boya şirketi bu görevi üstlenmiş gibi görünmektedir. Pigmentin indeks numarası PB66 olan boyalar sentetik çivit mavisi kullanılarak yapılırken, NB1 olarak etiketlenenler doğal çivit mavisi kullanılarak yapılmaktadır (Hatch, 2025).

Doğal İndigo Pigmentinin Hazırlanışı

Pigment üreticileri, boya tüccarları ve sanatçılar, indigo pigmenti hazırlamak için kullandıkları süreçleri çoğunlukla saklı tutmuşlardır (Schweppe, 1997, s. 82-89). Doğal indigonun hazırlanışı hakkında bilgi veren ilk kişi 13. yüzyılda Marco Polo olmuştur (Waiboer & Schavemaker, 2017, s. 69). Doğal indigodan boya ve pigment hazırlamak karmaşık, uzun ve meşakkatli bir süreçtir. Bitkiler yılda üç kez biçilir. Hasat zamanı, indigonun kalitesini büyük ölçüde etkileyen bir unsurdur (Hommes, 2004, s. 116). Bitkiler, şafak vakti hasat edilir ve ardından taze kesilmiş bitkilerin yaprakları 24 saat boyunca büyük ve alkali su dolu fiçilere konularak dinlenmeye bırakılır. Bu şekilde fermantasyon (mayalanma) süreci başlar. Daha sonra karışım, havanın onu oksitleyip boya bileşiklerini salması için saatler boyu kuvvetlice karıştırılır. Karışım, ertesi gün su boşaltılana kadar ikinci bir dinlenme sürecine bırakılır. Elde edilen ürün, tamamen kuruduktan sonra kullanılacak zamana kadar saklanabilen top veya çubuk şekline getirilen koyu mavi renkte bir macundur (Tello-Burgos ve ark., 2020). Bu işlemler boyunca elde edilen indigonun kalitesi farklılık gösterebilir. En iyi türler % 90 indigotin, daha düşük kaliteli türler % 40-50 indigotin içerirken, en düşük kaliteli topraklarda bu oran yalnızca % 20'dir (Schweppe, 1997, s. 89; Hommes, 2004, s. 117).

Doğal İndigo Pigmentinin Özellikleri

Doğal indigo, doğası gereği hem bir pigment hem de bir boya olarak kabul edilmektedir. Bunun nedeni, bitkilerden elde edilen çözünmeyen organik bileşenleri içermesi ve boyamacılıkta “mordan” olarak tanımlanan yardımcı maddeler kullanılmadan tekstil liflerine bağlanabilmesidir (Tello-Burgos ve ark., 2020). İndigo, yün elyafının boyanmasında oldukça iyi bir renk haslığına sahipken, pamuk elyafında gözle görülür bir şekilde solmaktadır (Poulin, 2007, s. 50; Waiboer & Schavemaker, 2017, s. 69). Tekstil liflerinin gözenekliliği ne kadar büyükse, oluşabilecek boya agregaları da o kadar büyük olur ve dolayısıyla boya o kadar kararlıdır. Doğal liflerin gözenekliliğine bakıldığında renk haslık sırasının yün, jüt, keten, ipek ve pamuk olduğu öne sürülmüştür. Bu, indigonun yün liflerinde oldukça kararlı olduğunu, pamuk liflerinde ise daha hızlı solduğu gözlemini desteklemektedir (Poulin, 2007, s. 50).

İndigonun pigment olarak kullanımına bakılırsa, yağlı boyalar için yağ ile bağlandığında çok şeffaf olup, bu da onu gıllaze için iyi bir pigment haline getirmektedir. Güçlü bir sarı alt tonu vardır. Orta derecede renk verme gücüne sahiptir ve güçlü güneş ışığının UV radyasyonuna maruz kaldığında rengi hızla solabilmektedir (Waiboer & Schavemaker, 2017, s. 69).

Mavi renk kaynaklarının ilk sırasında bulunan Hint çividi (*Indigofera tinctoria*) bitkisinin yaprak özütllerinde bulunan polifenoller ve flavonoidler sayesinde indigonun antioksidan özelliğe sahip olduğu ve radikal giderici özelliklere katkıda bulunduğu bilinmektedir (Melikhov ve ark., 2025, s. 5445).

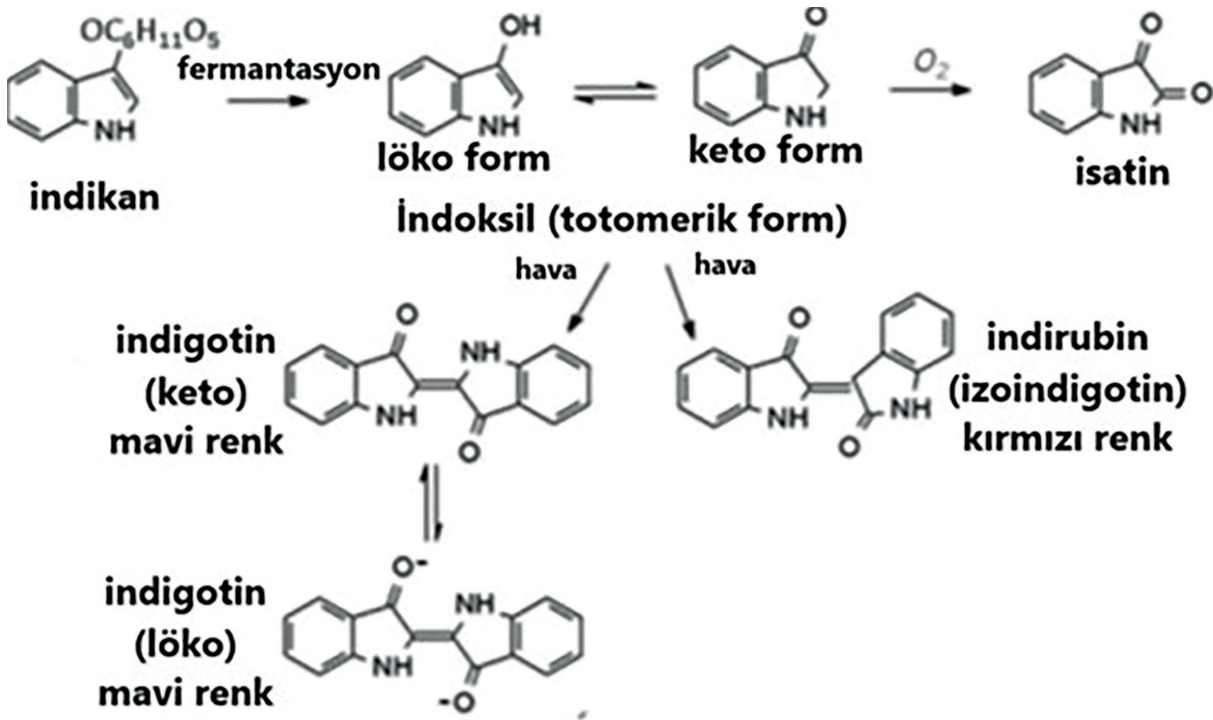
İndigo pigmenti, seyreltik asitler ve alkalilerden etkilenmez (ColourLex, 2025). Pigment, katı halde parlak koyu mavi renktedir ve nitrobenzen, piridin, asetik asit, sülfürik asit, dimetilformamid ve dimetil sülfoksitte çözünür (Tello-Burgos ve ark., 2020, s. 7). Yağlı boya resimlerin kullanımında herhangi bir uyumsuzluk raporlanmamıştır (ColourLex, 2025), ancak suluboya resimlerde yağlı boyada olduğundan çok daha iyidir (Waiboer & Schavemaker, 2017, s. 69). Yeşil renk elde etmek için kullanıldığında orpiment (As_2S_3) veya sarı aşı boyası ($FeO(OH) \cdot nH_2O$) gibi sarı renk pigmentlerle kullanılmıştır (ColourLex, 2025). Önceki araştırmalardan birinde, Vermeer’in 5 eserinde yeşil renk elde etmek için mavi ve sarı pigmentleri karıştırdığı ve özellikle *The Procuress* adlı eserinde indigo ve sarı aşı boyasının bir karışımını kullandığı belirlenmiştir. Aynı tabloda yer alan vazodaki mavi renk içinse indigo ile smalt ($CoO \cdot K \cdot Si$) karıştırılmıştır (Kühn, 1968, s. 161, 168). Bazen yeşil renk elde etmek için inorganik yapıda sarı renk pigmentlerin dışında muhabbet çiçeği (*Reseda luteola* L.) gibi organik bir boya da kullanılmıştır. Özellikle Vermeer, çivit mavisini ile muhabbet çiçeğini bir miktar kurşun beyazı ve kırmızı aşı boyası (Fe_2O_3) ile İnci Küpeli Kız tablosunun arka planında kullanmıştır. Neredeyse aynı boya bileşimini Jan Steen, *Sick Woman* tablosundaki karyola yatağının perdesinde, Verspronck da 1641 ve 1642 tarihli tablolarındaki yeşil masa örtülerinde kullanmışlardır (Hommes, 2004, s. 148).

Doğal İndigonun Kimyası ve Bileşenlerinin Yapısı

Doğal indigonun yapraklarında bulunan öncül madde, glikoz molekülüne doğal olarak bağlı olan glikozit indikandır (Fig. 3) (Poulin, 2007, s. 49; Tello-Burgos ve ark., 2020, s. 8). Bitki yapraklarından boya ve pigment hazırlanması aşamasındaki fermentasyon süreci renksiz ve sulu ortamda çözünen indikanın, löko- ve keto- totomerik formlarda bulunan glikoz ve indoksile dönüşmesini sağlar (Epstein, 1967, s. 547-549; Seixas de Melo ve ark., 2004; Sousa ve ark., 2008, s. 1353; Tello-Burgos ve ark., 2020, s. 8). İndoksilin varlığı, doğal indigonun sentetik indigoya göre üstün antioksidan özelliklerine katkıda bulunmaktadır. Bu amaçla yapılmış daha önceki çalışmalar indoksilin hücresel düzeyde antioksidan etkilerini göstermiştir (Melikhov ve ark., 2025, s. 5444). İndoksil oksitlendiğinde iki indoksil molekülü oksijenle birleşerek ana renklendirici madde olan ve suda çözünmeyen *indigotin* veya bir diğer adıyla çivit mavisini oluşturur (Blackburn ve ark., 2009, s. 193-196; Tello-Burgos ve ark., 2020, s. 8; Poulin, 2007, s. 49). Bu oksidasyon süreci ayrıca karakteristik bir menekşe tonu veren ve onu diğer mavi renk veren bitkilerden elde edilen indigodan ve sentetik indigodan ayırt etmeye yardımcı olan kırmızımsı mor renklendirici olan *indirubin* oluşumuna da yol açar (Fig. 3) (Tello-Burgos ve ark., 2020, s. 8, şek. 1).

Figür 3

Doğal İndigonun Ekstraksiyon İşlemi Sürecinde Yer Alan Moleküller / *Molecules Involved in the Extraction Process of Natural Indigo* (Tello-Burgos ve ark., 2020'dan düzenlenmiştir)



Doğal indigonun ana renk bileşeni indigotin (C₁₆H₁₀O₂N₂) ve onu özellikle sentetik indigodan ayıran indirubin (C₁₆H₁₀N₂O₂) dışında izoindigotin (Fig. 3) (Degani ve ark., 2015; s. 1696; Tello-Burgos ve ark., 2020, s. 7), jelatinimsi maddeler, azotlu maddeler ve mineral tuzları, silikat, kalsiyum, potasyum, magnezyum, demir ve renklendirici olarak tespit edilen diğer küçük bileşenleri de içermektedir (Tello-Burgos ve ark., 2020).

Sentetik ve doğal indigonun ana renk bileşeni (indigotin) kimyasal olarak aynı olsa da (Kühn, 1968, s. 169; Melikhov ve ark., 2025, s. 5436), iki indigo çeşidi birbirinden spektroskopik analizle tespit edilebilen bazı renk farklılıkları göstermektedir (Kawahito & Yasukawa, 2009, s. 661-670; Vandenabeele & Moens, 2003, s. 187-190; Kawahito & Yasukawa, 2009, s. 661-670). Lohtander ve ark. (2021) yaptıkları bir çalışmada, nanoselüloz bir substrata¹ uygulama yapıldığında doğal indigonun sentetik indigoya göre çok daha üstün stabilite ve artırılmış radikal temizleme kapasitesine sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Bunun nedeni olarak doğal indigoda bulunan yan ürünlerin varlığı olduğu belirtilmiştir (Melikhov ve ark., 2025, s. 5436).

Yağlı Boya Resimlerde Bozulma ve İndigonun Kullanımı

Yağlı boya resimlerinin bozulması, kültürel mirasın korunması, yaşatılması ve bunun adına yapılan restorasyon çalışmaları adına önemli bir sorundur. Bir resimde bulunan malzemelerin organik ve inorganik maddelerden oluşması ve boya bozulmasına neden olan çeşitli çevresel faktörler nedeniyle bozulma süreçlerini anlamak zor ve karmaşık bir hal almaktadır. Bu faktörler arasında ışık, sıcaklık, bağıl nem, mikroorganizmalar, mekanik ve termal stresin etkisi yer almaktadır (Berrie & Strumfels, 2017; Ernhart ve ark., 2005, s. 143). Bunun yanı sıra, yağ filmlerinin bozulması ve bunun nedenleri arasında çapraz bağlanma reaksiyonları, doymamış asitlerin oksidasyonu ve yağ asitlerini serbest bırakan gliserit bağlarının hidrolizi gibi kimyasal reaksiyonlar bulunmaktadır. Pigmentlerin varlığı ve bozulma süreçlerindeki rolü ise bu alanda çalışan uzmanların önemli ölçüde dikkatini çekmiştir. Pigment-yağ etkileşimi de araştırma konusu arasında olmuştur. Bunu anlamak adına yapılan çalışmalarda, özellikle yaşlandırılmış yağlı boya resimlerde görülen sertlik ve kırılmalıkta artış ve düşük molekül ağırlıklı (mono ve dikarboksilik kısa zincirli yağ asitleri) çıkarılabilir bileşiklerin oluşumu bu nedenler arasındadır. Bu değişimler, bir yandan kuruyan yağlarda bulunan triasilgliserol moleküllerinin

¹ Substrat, kimyasal bir reaksiyonun gerçekleştiği ortam veya bir işlemde emilim için yüzey sağlayan reaktiftir.

geçirdiği hidroliz süreçleri nedeniyle yağ asitlerinin salınımına, diğer yandan serbest yağ asitleri ile boyalarda bulunan pigmentlerin iyonomerik formları arasında metal-karboksilat komplekslerinin oluşumuna atfedilmiştir. Yaşlandırma sırasında resimlerin mekanik özelliklerinin kaybindan esas olarak sorumlu mekanizma olarak bu iki süreçten birinin yaygınlığı, bilimsel olarak bir tartışmanın konusu olmuştur. Bu nedenle yağ ortamı ve belirli pigmentlerin etkileşim mekanizmalarının açıklığa kavuşturulmasına yönelik çalışmalar bu konuyu açıklığa kavuşturmaya yardımcı olabilir niteliktedir (Domenech-Carbo ve ark., 2020).

13. yüzyıl Norveç panel resimleri, indigo boyasının yağlı boya ortamında kullanıldığı bilinen en eski örneklerdir. İndigo boyasının yağlı boya ortamında uygulanmasına ilişkin reçeteler 14. yüzyıla dayanmaktadır. İndigo esas olarak 15 ila 17. yüzyıllar arasında yağlı boya resimlerde kullanılmıştır. Bu dönemlerde indigonun yağlı boya resim sanatında oldukça yaygın olarak kullanıldığı bilinmektedir (Hommes 2004, s. 109-114).

16. yüzyılın sonlarından itibaren Avrupa'ya ithal edilen tropikal indigonun artan miktarları, tekstil endüstrisinde olduğu gibi resim sanatı üzerinde de bazı olumsuz etkilere yol açmıştır. Yağlı boya tuval resimlerinde kullanılan indigo boyasının hem renginin solması hem de renkte bozulmaların görülmesi özellikle 17. yüzyıl Hollanda yağlı boya resimlerde oldukça yaygındır. 17. yüzyılın başlarındaki kötü şöhretinden dolayı kullanımı sadece alt boyalarla sınırlı kalmasına neden olmuştur. Bu şekilde kullanılmasının başka bir nedeni olarak, hazırlık katmanlarının bir ressamın ince ve pahalı boyalar kullanmasını değil, gövdeye ve rtclğe sahip oldukları sürece sıradan boyalar kullanmasını da gerektirmesidir. Ressamların görüşleri, indigonun renginin solmasının, bu boyanın başka bir katmanla kaplandığında rahatsız etmeyeceği gerçeğinden etkilenmiştir. 17. yüzyılda indigo, özellikle ultramarin pigmentinin ($\text{Na}_7\text{A}_{16}\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_3$) altına yaygın olarak kullanılmıştır (Hommes, 2004, s. 109, 121, 142). 17. yüzyılın ortalarına gelindiğinde, ressamların son boya katmanlarında sıklıkla çivit mavisini kullandığı bilinmektedir (Waiboer & Schavemaker, 2017, s. 69).

İndigo, yağ ile karıştırıldığında siyahımsı-mavi bir renk almaktadır. Bu nedenle, ressamlar, istenen mavi tonu elde etmek için genellikle beyaz bir pigment ile indigoyu karıştırmaktadır. Yaygın kullanılan beyaz pigmentler kurşun beyazı ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) veya tebeşir (CaCO_3) idi. Bazen de her ikisinin birlikte kullanıldığı bilinmektedir. Tebeşir, düşük kırılma indisine sahip olduğundan çivit mavisini ve kurşun beyazı karışımına kıyasla daha doygun mavi renkte yarı saydam bir katman oluşturma niteliğindedir. Tutkal veya yumurta temperası ile indigo pigmenti kullanıldığında ise renk, yağlı boyada olduğundan biraz daha parlak, morumsu bir mavidir (Hommes, 2004, s. 130, 131, 146, 147). Ayrıca, kurşun beyazı gibi kullanılan pigmentlerin rengin dışında yağın hızlı kurumasında da etken olduğu bilinmektedir (Tumosa & Mecklenburg, 2005).

Ressamların yağlı boya ortamında kullandığında çivit mavisinden daha parlak mavi renk veren üç pigment daha bulunmaktaydı ve hepsinin belirli dezavantajları vardı. Ultramarin, güzel ve koyu mavi renge sahip olmasına karşın oldukça pahalı bir pigmentti. Özellikle Rönesans döneminde altın elementinden daha pahalı olduğu bilinmektedir. Bu pigment, yaygın olarak 14. ve 15. yüzyıl minyatürlü el yazmalarında ve İtalyan panel resimlerinde kullanılmış olup, genellikle Hz. İsa ve Meryem Ana'nın pelerinlerini renklendirmek için tercih edilmiştir (Webexhibits, 2025). Azurit ($\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$), daha yeşilimsi bir mavi renge sahipti ve ultramarin gibi oldukça pahalıydı. Smalt ve mavi vernikler diğer pigmentlere göre daha ucuz olmasına karşın çok sınırlı renklendirme ve örtme gücüne sahipti. Ayrıca, azurit ve smalt pigmentleri yalnızca kaba ğtldğinde kullanılabilmekte ve bu da bu pigmentlerden yapılan boyaların yağ ile işlenmesini oldukça zorlaştırmaktaydı. İndigonun bu pigmentlere göre önemli avantajları bulunmaktadır. Pigment son derece ince bir toz haline getirilebilmekte ve yağ ile pürüzsüz karıştırılabilmektedir. Bu özelliğinden dolayı indigo, glaze için de oldukça uygundur. Ancak, burada önemli olan kullanılan indigonun kalitesidir. Yalnızca çok iyi kalitede indigonun ressamlar tarafından tercih edildiği, hatta pigment hazırlanmadan önce ressamların safsızlıklardan arındırma ve kalsine etme işlemleri yaptığı bilinmektedir. İndigonun yağ ile mkemmek karışmasındaki avantajlarının yanı sıra bilinen olumsuz yönleri de bulunmaktadır. Bunların başında renk solması, matlaşması ve rengin gri veya yeşile dönebileceği ihtimalidir (Hommes, 2004, s. 131-135). İndigo, Avrupa resminin tüm dönemlerinde kullanılmasına rağmen, azurit ve ultramarin pigmentleri kadar yaygın kullanılmamıştır (Khn, 1968, s. 169).

Tropikal veya yerel bir ürün olan indigo, 15. ve 16. yüzyıl Kuzey Avrupalı ressamların çok az eserinde tanımlanmıştır. Bunlar arasında Stephann Lochner, Dieric Bouts ve Holbein'in iki anonim ağdaş takipçisi bulunmaktadır. Buna karşılık, dönemin İtalyan ressamlarının indigo pigmentini daha düzenli kullandıkları

saptanmıştır. Bu ressamın arasında Antonio Vivarini, Giorgio Schiavone, Francesco del Cossa ve Jacopo Tintoretto'nun eserlerinde indigo tespit edilmiştir. Bu ressamın çoğu, o dönemde Hint çivitinin ana ithalat limanı olan Venedik'te yaşamaktaydılar. Peter Paul Rubens, Alpler'in kuzeyinde çivit mavisini büyük ölçekte kullanan ilk ressamdır. 1607'de İtalya'da kaldığı süre boyunca Mantua'daki Sta Trinita Kilisesi için tamamladığı *Transfiguratio* (Başkalaşım) tablosu, çivit mavisini kullanımının bilinen en eski örneğidir. Bu tarihlerden birkaç on yıl sonra pigment Kuzey Hollanda'da genç nesil ressamın arasında popüler hale gelmiştir. Bunlardan Frans Hals, yaptığı resimlerdeki sancaklarda ve askerlerin kuşaklarında çivit mavisini bol olarak kullanmıştır (Tablo 1, No. 1-4). Pigment; Johannes Vermeer'in çeşitli eserlerinde (Tablo 1, No. 19-21), Bloemart'ın, *The Adoration of the Magi* adlı eserinde (Tablo 1, No. 5), Verspronck'un bazı resimlerinde (Tablo 1, No. 7-9), Gerard van Honthorst'un *Amalia and her daughter* (Amalia ve kızları) portresinde (Tablo 1, No. 10), Grebber'in *Part of the Triumphal Procession, with Sacrificial Bull* adlı eserinde (Tablo 1, No. 11), Pieter de Ring'in bazı resimlerinde (Tablo 1, No. 12, 13), Poussin'in *Echo et narcissus* adlı eserinde (Tablo 1, No. 15), Poussin ile yakın temas halinde olan Charles Le Brun'un *Le Christ mort sur les genoux de la Vierge* adlı eserinde (Tablo 1, No. 16) ve Molenaer'in *The Smell* adlı eserinde de tespit edilmiştir (Tablo 1, No. 22) (Hommes, 2004, s. 121-124, 143, 147-149, 163).

İndigonun 18. ve 19. yüzyıl yağlı boya resimlerinde kullanımına dair çok az sayıda örnek bilinmektedir ve bu da pigmentin nadiren kullanıldığını göstermektedir. Bunun en büyük sebebi, 1704 yılında bulunan Prusya mavisidir ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$). Bu pigment, indigonun tüm iyi özelliklerini taşıırken, aynı zamanda indigonun aksine çok daha az renk solması görülmektedir. Willem Maris (1844-1910), bir grup ördeğin resmedildiği bir resimde, çimenlerin yeşil tonlarını tasvir etmek için indigoyu diğer pigmentlerle karıştırmıştır (Tablo 1, No. 17) (Hommes, 2004, s. 124, 125).

Hendrik Gerritsz Pot'a atfedilen eserde (Tablo 1, No.6), çivit mavisini boyanmış kuşaklar ve sancaklar soluk gri bir görünüme sahiptir. Bir zamanlar canlı olduğu düşünülen mavi renkler özellikle kuşaklarda da görüldüğü üzere oldukça solmuştur. Çivit mavisinin renk solması nedeniyle, subayların eyalet bayrağının renklerini de tam olarak sergiledikleri belirgin değildir. Kuşaklarda ve sancaklarda görülen renk değişimleri estetik açıdan önemli bir kayıp olmakla beraber resmin anlatımında ve vermek istediği duygularda da önemli bir kayba neden olmuştur (Hommes, 2004, s. 109). Hendrik Gerritsz Pot, 1630 tarihli bu eserde gıllaze koruması olmadan, alt boyanın üzerine çivit mavisini katmanları yerleştirme gibi yeni bir teknik kullanmıştır. Çivit mavisinin solması sonucunda, başlangıçta parlak mavi olan kuşaklar neredeyse beyaza dönmüştür (Hoakley, 2018).

Titian, *The Flight into Egypt* eserinde (Tablo 1, No. 23) eşeği taşıyan figürün (belki de bir melek) çoraplarından alınan bir kesitte indigo ve kurşun beyazı tespit edilmiştir. Aynı sanatçının *The Holy Family with a Shepherd* eserinde (Tablo 1, No. 24) mor elbiseden alınan tüm kesitlerde, kurşun beyazı ve değişen miktarlarda ultramarin pigmentinin opak mavi karışımı, ikinci alt modelleme katmanı olarak görülürken, birinde biraz çivit mavisini eklenerek biraz daha koyu maviye dönüştürülmüş başka bir katman olduğu tespit edilmiştir. Bu katman daha sonra nispeten ince bir şekilde kırmızı lake (organik boyaların yardımcı malzemelerle pigment haline getirilmesi) ile gıllazelenmiştir ve gölgeler, zengin bir koyu mor elde etmek için biraz ultramarin ile daha fazla kırmızı ile derinleştirilmiştir. Titian, *Noli me Tangere* adlı eserinde (Tablo 1, No. 25) kahverengini elde etmek için kırmızı ve sarı toprak tonları ile bakır yeşili ve çivit mavisini kullanmıştır. Bu da yeşilimsi bir tona sahip kahverengi bir boyanın amaçlandığını göstermektedir (NGTB, 2013, s. 59-63).

Anthony Van Dyck'in birçok eserinde çivit mavisini kullandığı belirlenmiştir (Tablo 1, No. 26-29). *The Balbi Children* adlı eserinde (Tablo 1, No. 26) resmin sağ üst tarafında bulunan perdenin analizinde alt katman olarak kırmızı aşı boyası ve beyazla karıştırılmış vermilyon/zincifre (HgS) ile modellenmiş turuncu-kırmızı saf vermilyon kullandığı ve ardından iki zıt boyayla modellediği belirtilmektedir. Bu iki boyadan biri indigo, diğeri ise crimson karmin koşinil lake² pigmentidir. Son ışıltılı efektin ise karmin mavisini (indigo karmin - $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$) ve çivit mavisini karışımıyla verildiği, daha sonrasında saf indigo ile gıllaze yapıldığı tespit edilmiştir. Ressamın *Charity* adlı eserinde (Tablo 1, No. 27), kadının boynundaki şalın boyun kısmında indigo pigmenti, arkaya doğru sallanan parçasında da doğal ultramarinin altına bir kat indigo ile boya uygulandığı, ayrıca gölgelerin saf indigo ile boyanarak oluşturulduğu tespit edilmiştir. Ressamın *The Abbé Scaglia adoring the Virgin and Child* (Tablo 1, No. 28) adlı eserindeki kadının (Virgin) eteğindeki mavi

2 Karminik asit ve alüminyum kompleksinden elde edilen parlak kırmızı renkte bir pigmenttir.

renkte indigo boyası tespit edilmiştir. Gölgelelerin önce beyazla karıştırılmış indigo ile boyandığı, orta tonların ise biraz daha fazla beyaz içerdiği belirlenmiştir. Sanatçının *Equestrian Portrait of Charles I* adlı eserinde de (Tablo 1, No. 29) eyer kumaşının gri-mavi kenarında da beyaz pigmentle birlikte çok solmuş indigo içerdiği tespit edilmiştir (NGTB, 1999, s. 60-64, 70-73, 78, 79).

Figür 4

Anthony Van Dyck'in *Equestrian Portrait of Charles I* adlı Eserinde İndigo Tespit Edilen Alanın (2 No) Detay Görseli / *Detail of the Area (No. 2) Where Indigo is Detected in Anthony Van Dyck's Equestrian Portrait of Charles I* (ColourLex, 2025).



Friedrich Herlin'in Rothenburg'daki St. Jakob Kilisesi'ndeki sunak resmi, indigonun perdelik kumaşlarda diğer mavilerle birlikte kullanımının nispeten erken bir örneğidir. İsa'nın Tapınakta takdimini gösteren panelde, ön plandaki Meryem Ana'nın cübbesinde, çivit mavisini boyanın bazı alanlarda solduğu görülmektedir (Tablo 1, No. 30). Rubens, 1612-1614 yılları arasında yaptığı *Descent from the Cross* (Haçtan İniş) üçlemesinde (Tablo 1, No. 31) koyu mavi tonlar için çivit mavisini kullanmıştır. Işık ve/veya atmosferik etkilerin solmasına karşı daha iyi korunduğu alt katmanlarda pigmenti kullanmıştır. Judith Leyster'ın *A Game of Tric-Trac* (Tric-Trac Oyunu) adlı eserinde (Tablo 1, No. 32), en öndeki oyuncunun ceketinin mavisini, koyu kahverengi bir alt boyanın üzerine ince, orta yoğunlukta bir indigo katmanından oluşmaktadır ve bu alt boyanın koyu alanlarda görülmeye başladığı belirtilmektedir. Johannes Cornelisz Verspronck'un *Portrait of a Girl Dressed in Blue* (Mavi Giymiş Bir Kızın Portresi) adlı eserinde kızın giydiği elbisenin mavi renginin solduğu, resmin alt kenarındaki solmamış boyanın ince kenarına bakıldığında anlaşılmıştır. Başlangıçta yoğun bir mavi renk olan elbisenin renginin zamanla solduğu ve ressamın boyanın üzerine koruyucu bir tabakanın uygulamadığı belirtilmektedir. Vermeer'in *Christ in the House of Martha and Mary* (Martha ve Meryem'in Evinde İsa) tablosunda, İsa'nın cübbesinde çivit mavisinin iyi korunmuş olduğu görülmektedir. Aynı sanatçının başyapıtı olan *Girl with a Pearl Earring* (İnci Küpeli Kız) tablosunda neredeyse siyah arka planda kullandığı üç katmanın en üst kısmında indigonun kullanıldığı belirlenmiştir. Cornelius Jonson the Younger'ın *A Dutch Gentleman* (Hollandalı Beyefendi) adlı portresinin (Tablo 1, No. 33) arka planında indigonun kullanıldığı tespit edilmiştir. Özellikle çerçevenin altında kalan bölümde resmin muhtemelen ilk yapıldığında sahip olduğu koyu mavi renk görülmüştür (Hoakley, 2018).

Çivit mavisi, resim sanatında olduğu gibi Avrupalı sanatçılar tarafından çizimde de kullanılmıştır. 15. yüzyıla ait bazı örneklerde, bu pigmentin kâğıt yüzeye gümüş uçlu kalemle veya mürekkep çizimleri için renk vermek amacıyla kullanıldığı görülmüştür. Peter Paul Rubens, *The Garden of Love* adlı eserindeki kâğıt çiziminde (Fig. 5), indigoyu renk ve boyut katmak için suluboya olarak uygulamıştır (Hatch, 2025).

Figür 5

Peter Paul Rubens, *The Garden of Love*, Yaklaşık 1633-1635, 46,3 x 70,5 cm², Metropolitan Sanat Müzesi / *Peter Paul Rubens, The Garden of Love*, c. 1633-1635, 46.3 x 70.5 cm², Metropolitan Museum of Art (Hatch, 2025).



İndigonun Bozulmasına Neden Olan Etkenler

Çivit mavisi renginin solması ve renk bozulması genel bir sorundur. Schweppe'nin (1997) *Artists' Pigments* (Sanatçıların Pigmentleri) serisindeki indigo üzerine yazdığı bir metinde indigonun tekstiller üzerinde notu dikkat çekicidir. Schweppe, indigonun yün elyaf üzerinde kullanıldığında ışık haslığına en üst derece olan 8 olduğunu (mükemmel ışık haslığına sahip) belirtirken, pamuk elyafında orta düzeyde ışık haslığına sahip olduğunu ifade etmiştir. Bu alanda ilk yapılan çalışmalar arasında Padfield ve Landi'nin (1966) "The light-fastness of the natural dyes" çalışması gösterilebilir. İndigo, genel olarak tekstiller üzerinde iyi ışık haslığına sahipken resim sanatında (özellikle yağlı boya resimlerde) renk solmasının oluşması boyanın kullanıldığı yüzeyin/ortamın etkisini ortaya koymaktadır (Poulin, 2007, s. 49).

İndigo, üst boya katmanında mevcut olduğunda oldukça kararsızdır ve 17. yüzyıla ait birçok yağlı boya resminde gözlemlendiği gibi, canlı maviden soluk gri bir renge dönüşme olasılığı yüksektir (Frans Hals'a ait resimlerde daha net görülmektedir. Tablo 1, No. 1-4) (Poulin, 2007, s. 49). Bunun en büyük nedeni ise ışığa maruz kalmasıdır. Işığa maruz kalma, renk bileşiklerinin yapısal değişikliklerinden kaynaklanan solmanın ana faktörlerinden birini oluşturmaktadır. Bozulma mekanizmasının anlaşılması, koruma uzmanlarının (konservatör) en iyi koruma-onarım işlemini seçmelerine olanak tanınması açısından oldukça önemlidir (Witkoş ve ark., 2015, s. 1244).

İndigo boyasının solması boyada etkin olarak bulunan indigotin renk bileşeninin kimyasal olarak parçalanmasıyla meydana gelmektedir. Bu parçalanma sürecinin hangi şartlarda gerçekleştiği çeşitli faktörlere bağlıdır. Bu dış faktörlerden en etkili olanları ışık yoğunluğu, elektromanyetik radyasyonun çeşidi ve hava kirliliğidir (Saunders & Kirby, 1994, s. 80-83). Resimlerde gözlemlenen farklı koruma durumları, büyük

ölçüde bu eserlerin maruz kaldığı değişken ışık miktarından kaynaklanmaktadır. Hava kirliliğinin de çivit mavisinin renk koruması üzerinde önemli bir olumsuz etkiye sahip olduğu, ayrıca, bu resimler üzerinde farklı zamanlarda gerçekleştirilen ve uygun olmayan temizlik işlemlerinin de indigonun renk bozulmasında etkili olduğu bilinmektedir (Hommes, 2004, s. 158).

Dış faktörlerin yanı sıra tuval resimlerinde çivit mavisi renginin bozulmasının boya olarak hazırlanma sürecinin ve boyama tekniğindeki değişkenlerin de etkisi vardır. Bunlar arasında bağlayıcı ortamın türü (keten tohumu yağı, haşhaş yağı, fındık yağı, tempera, terebentin ve diğer uçucu yağlar, vb.), uygulanan boya tabakasının kalınlığı (indigo daha ince uygulandığında daha hızlı solma gözlemlenir), diğer pigmentlerle (cam, smalt, verdigris, kurşun beyazı, aşı boyası, muhabbet çiçeği, kahverenkli pigmentler, vb.) karıştırıldığı zaman sergilediği davranış (kurşun beyazı gibi pigmentlerin indigo ile kullanımı renk solmasını desteklemektedir), parçacık boyutu (daha büyük parçacıkların daha küçük parçacıklardan daha iyi renk tutma gösterdiği), pigment hacmi konsantrasyonu (daha fazla indigo kullanımının yağlı ortamda daha iyi ışık haslığı sergilediği), boya üzerine vernik sürülmesi (indigo üzerine uygulanan vernik tabakası ışık ve atmosfer kirliliğinin nüfuz etmesini bir dereceye kadar engellemekte) ve safsızlıkların varlığı gibi etkenler yer almaktadır (Hommes, 2004, s. 149-166; Poulin, 2007, s. 49). Bağlayıcı ortam üzerine Kuramoto ve Kitao'nun (1979) yılında yayınladıkları bir çalışmada, indigonun hem saf haldeyken hem de kurşun beyazı ile karışım halindeyken numuneleri hazırlanmıştır. Bağlayıcı olarak saf keten tohumu yağı, yumurta sarısı, yumurta akı, tutkal ve Arap zıncı ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Daha sonra bu bağlayıcı ortamlarda hazırlanan numunelerin ışık haslıkları incelendiğinde renk solmasının en belirgin şekilde yağda, hemen ardından ise yumurta sarısı olan karışımlarda olduğu gözlemlenmiştir. İndigonun yumurta akı, Arap zıncı veya tutkalla karıştırıldığında önemli ölçüde daha iyi ışık haslığı elde edildiği belirlenmiştir.

Yağlı boya resimlerde kullanılan indigo pigmentinin ışık haslığının büyük ölçüde kullanılan pigmentin saflığıyla belirlendiği ortaya çıkmıştır. Neredeyse yapısında sadece saf indigotin içeren sentetik indigo ile yapılan boyaların pigment olarak kullanıldığında ve kurşun beyazı ile karıştırıldığında çok iyi bir ışık stabilitesi sergilediği, buna karşın doğal indigodan yapılan tüm boyaların kurşun beyazı ile karıştırıldığında önemli ölçüde solduğu bilinmektedir. Renk solması en fazla inorganik safsızlık içeren indigo boyalarında görülmektedir. Işık haslığındaki bu farklılıklar, kısmen çeşitli indigo örneklerindeki indigo konsantrasyonundan kaynaklanmaktadır. Eğer boyarmadde daha düşük konsantrasyonda ise renk doygunluğu daha az olmakta ve renk bozulması daha çabuk görülmektedir. Ayrıca, buradan anlaşılmaktadır ki doğal indigonun elde edildiği bitkinin türünün de ışık haslığına etkisi vardır (Hommes, 2004, s. 139, 140).

İndigonun Olası Bozulma Mekanizmaları

Organik boyaların bozulma sonucunda görülen en önemli belirteç renk solmasıdır. Literatürde yer alan çok sayıda çalışma (Nassar ve ark., 2019; Rousan & Al-Ajlouni, 2007; Saunders & Kirby, 1994; Vasileiadou ve ark., 2019) organik boyaların renk solmasının esas olarak oksijen (O_2), hidroksil ($\bullet OH$), hidroperoksil ($\bullet OOH$) serbest radikalleri veya ozon (O_3), vb. gibi oksitleyici maddeler tarafından yönlendirildiğini belirtmektedir. Burada hidroksil serbest radikalleri ($\bullet OH$) genellikle ultraviyole (UV) bozulma sürecinde organik boyaların yıkımına yol açan ana faktörler olarak kabul edilir (Zhou ve ark. 2023, s. 2). İndigonun bozulması sonucunda, genellikle kimyasal bağların kopması ve solma süreciyle kendini gösteren yeni maddelerin oluşması görülmektedir. İndigoidlerin birkaç iyi bilinen bozulma ürünü vardır ki bunların başında isatin, isatoik anhidrit ve antranilik asit gelmektedir (Poulin, 2007, s. 49; Rousan & Al-Ajlouni, 2007, s.899, 900; Vasileiadou ve ark., 2019, s. 318-320; Zhou ve ark., 2023). Hava ve/veya ışığa maruz kaldığında indigotin oksitlenerek isatin oluşturur ve bu da ikincil bir reaksiyonla antranilik aside bozunur (Poulin, 2007, s. 52). Bunlar dışında, daha az yaygın olarak 2-benzil-2-indol ve küçük organik bileşikler de bozulma ürünleri olarak raporlanmıştır (Witkoś ve ark., 2015, s. 1244). Vasileiadou ve arkadaşları (2019), indigo boyasının ve UV-C altında indigotin içeren yumuşakça morunun fotodegradasyonunu araştırmıştır. Witkoś ve arkadaşları (2015) yılında yayınladıkları çalışmada, indigotin ve indirubinin 5 saatlik yaşlanmanın ardından tamamen bozulduğunu, izoindigotin durumunda ise, 15 saatlik ışığa maruziyetten sonra bile incelenen numunede bozulma ürünleri arasında hala mevcut olduğunu tespit etmişlerdir (s. 1249).

Tello-Burgos ve ark. (2020), indigo içeren kâğıt ve iplik üzerine yaptıkları çalışmada ışık, sıcaklık ve bağıl nem faktörlerinin etkisiyle dehidroindigo ve isatin bozulma ürünlerinin varlığını tespit etmişlerdir. Kolorimetrik çalışma ile numunenin parlaklığında bir artış olduğu ve bu durumun moleküler bağların fotolizini gösterdiğini ortaya koymuşlardır. Bozulmayla ilişkili değişiklikleri yavaşlatmak için çevresel koşullara dikkat edilmesinin önemi vurgulanmıştır.

İndigonun yaşlanması sırasında meydana gelen iki temel kimyasal reaksiyon vardır. Bunlardan biri ortam koşullarında baskın bir bozulma yolu olan hidroliz ve diğeri numunelerin UV ışığına ve/veya geçiş metallerinin varlığında maruz kalmasıyla gerçekleşen oksidasyondur (Melikhov ve ark., 2025, s. 5436; Wilson & Parks, 1979; Zou ve ark., 1994).

Domenech-Carbo ve arkadaşlarının (2020) yılında yayınladıkları çalışmada, indigo pigmenti içeren yağlı boya film örneklerine hızlandırılmış UVA yaşlanması uygulandığında, isatin bileşeninin bozulma ürünü olarak yaşlanma sırasında ortaya çıktığı tespit edilmiştir (Fig. 6). İndigonun bozulması, prensipte oksidanlar tarafından desteklenmektedir. Özellikle ışığın neden olduğu bozulma en yoğun olanıdır (Domenech-Carbo ve ark., 2020). Inga ve arkadaşları (2012), hidroksil ($\bullet\text{OH}$) ve hidroperoksil ($\bullet\text{OOH}$) radikalleri tarafından katalize edilen iki ana indigo bozulmasının olduğunu belirtmişlerdir. Bu ana bozulmalardan biri olan hidroksil katalizli bozulma, proton soyutlaması veya merkezi $\text{C}=\text{C}$ indigo bağına ($-\text{OH}$) eklenmesi yoluyla bir indigo radikal anyonunun ara oluşumu yoluyla dehidroindigoya yol açabileceğidir. Sonuç olarak indigo foto-bozulması; isatin, isatoik anhidrit ve antranilik asit üretir. İkinci bozulma olan ozonla indigo bozulması ise isatin ve isatoik anhidrit üretir. Kuruyan yağların polimerizasyonu, hidroperoksitlerden türetilen serbest radikaller (alkoksil, $\bullet\text{OR}$, alkoksiperoksil, $\bullet\text{OOR}$) üretir ve bunlar yukarıdaki oksidasyon reaksiyonlarını destekleyebilir. Buna göre, isatin oluşumu yağ bağlayıcı ortamda oluşan serbest radikaller tarafından desteklenen indigo oksidasyonuna bağlanabilir.

Melikhov ve arkadaşlarının (2025) yakın bir tarihte yayınladıkları çalışmada, selülozun iki temel bozulma yolu olan hidroliz ve oksidasyon taklit edilerek uygulanan hızlandırılmış yaşlandırma yöntemleri yoluyla hem doğal hem de sentetik indigonun selüloz üzerindeki koruma özellikleri ve bu alandaki farklılıklar araştırılmıştır. Aynı zamanda, bu farklılıklara neden olan olası bileşik de tanımlanmıştır. Yaptıkları çalışmada, renk derinliğindeki değişiklikleri izlemek için hazırlanan indigo numuneleri üzerinde yaşlanma deneyi gerçekleştirmişler ve UV kaynaklı oksidasyon reaksiyonlarının önemli bir renk bozulmasına neden olduğunu tespit etmişlerdir. Yaşlandırma deneyinin başında doğal indigo daha düşük yansıma değerleriyle yani daha koyu renk ve daha fazla ışık absorpsiyon kapasitesi sağlarken, yaşlandırma deneyinin sonunda durumun tersine döndüğü ve sentetik indigonun daha yüksek ışık absorpsiyonuna sahip olduğu belirlenmiştir. Doğal indigo ile boyanmış numuneler, sentetik indigo ile boyanmış numunelere kıyasla daha hızlı bir renk değişimi yaşamıştır. Bu veriler, sentetik indigonun UV yaşlanması sırasında üstün bir renk haslığına sahip olduğunu göstermiştir. Doğal indigoda ise hızlı bir renk solması kaydedilmiştir. Bu da indigo molekülünün ayrıştığını göstermektedir. Ek olarak, indigonun (hem doğal hem de sentetik) selüloz substratlar üzerindeki ayrışması, indigonun bilinen bir foto-bozulma ürünü olan isatin bileşeninin tespiti ile doğrulanmıştır. Çalışmalarının sonucunda, indigo molekülünün selüloz üzerinde koruyucu bir etkiye sahip olduğu ve hidrolitik bozulmayı azalttığını, ayrıca, renk solmasının olmadığını tespit etmişlerdir. Buna karşılık, UV yaşlandırma deneyi, indigonun bozulmaya ve renk kaybına uğradığını ortaya koymuştur. Sentetik indigo, selülozun oksidatif bozulmasına karşı koruyucu bir özellik göstermezken, doğal indigonun az da olsa bir koruma sağladığı belirlenmiştir. Etki, 4 haftalık yaşlandırmadan sonra daha belirgin hale gelmiş ve bu da doğal indigonun koruyucu özelliklerinin, safsızlıklarından ve ekstraktiflerinden kaynaklanan bozulma ürünleriyle bağlantılı olabileceğini ileri sürmüşlerdir (s. 5443-5446).

Pamuk üzerine indigo boyaması üzerine yapılan bir çalışmada, indigo renginin bozulmasının isatin ve antranilik asit ürettiği belirlenmiştir. Antranilik asit kristalleri soluk sarı, isatin ise turuncu renkte olduğundan, bu bileşiklerin her ikisinin de işlem görmüş bölgelerde denimın sararması üzerinde rol oynadığı saptanmıştır (Poulin, 2007, s. 50).

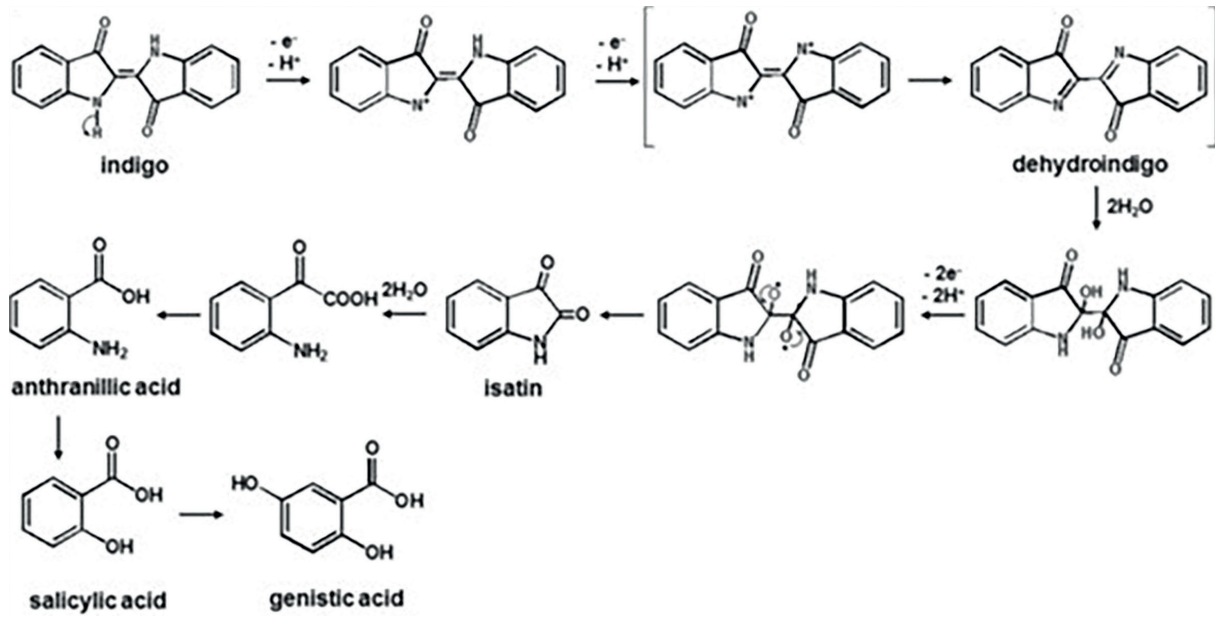
Ma ve arkadaşları (2018) yaptıkları bir çalışmada, indol bozulmasında ve çivit mavisi üretiminde rol oynayan mikropları incelemiş ve indol hidroksilasyonunda rol oynayan çeşitli enzimleri özetlemişlerdir. İndol bozulma yolundaki temsili ara maddeleri isatin ve antranilat olarak tanımlamışlardır. Genel olarak, indol- önemli bir

ara maddedir (indigonun bir bozulma ürünü olarak) ve oksijenaz tarafından daha da oksitlenerek indoksile dönüştürülür. Ardından oksidasyon gerçekleşir ve 2,3-dihidroksiindol, isatin, formilantranilik asit, antihilik asit, salisilik asit ve katekoloid oluşumuyla sonuçlanır.

Campos ve arkadaşları (2001) tarafından yapılan çalışmada, lakkaz katalizli çivit mavisi boya bozulması için olası bir mekanizma önerilmiştir. Figür 6'da görüldüğü üzere indigonun ilk bozulma ürünü olan dehidroindigo, daha sonra su molekülü ile isatin; antranilik asit ve antranilik asit de salisilik asit ve genistik asit bozulma ürünlerini vermiştir.

Figür 6

Lakkaz Bağımlı İndigo Bozulmasının Önerilen Yolu / *Proposed Pathway for Laccase-Dependent Indigo Degradation* (Campos ve ark., 2001, s. 134)



İndigo ve Bozulma Ürünlerinin Tespiti için Kullanılan Analiz Yöntem ve Teknikler

Tarih boyunca renklendirici maddelerin kullanımını anlamak, bu maddelerin tanımlanması ve karakterizasyonuna odaklanan çok sayıda çalışmanın hedefi haline gelmiştir. Son yıllarda, malzemelerin daha iyi korunabilmesi için davranışlarının bilinmesi ihtiyacından kaynaklanan, dış etkenlerin ve/veya malzemelerin doğal yaşlanmasının neden olduğu bozulmanın değerlendirilmesine artan bir ilgi vardır (Tello-Burgos ve ark., 2020, s. 8).

Çivit mavisi, uzun yıllar boyunca farklı yüzeyleri renklendirmek için kullanılmıştır. Bunun tespiti için kullanılan çok sayıda yöntem ve teknik bulunmaktadır. Arkeolojik ve tarihi tekstillerde indigonun karakterizasyonu ve bozulma ürünlerinin tespiti için literatürde çok sayıda çalışma rapor edilmiştir ve en çok kullanılan yöntem kromatografi olup, buna eşlik eden tekniklerin başında yüksek performanslı sıvı kromatografisi-fotodiyot dizili dedektör çifti (HPLC-PDA) gelmektedir (Deveoğlu ve ark., 2012; Gilbert ve ark., 2000; Koren, 2023; Lech & Fornal, 2020; Mawatari ve ark., 2003; Wouters & Verheken, 1991).

Hommes'un yaptığı çalışmada (2004), Hafkenscheid'in koleksiyonundan üç örnek analiz edilmiş ve bu analizde indigonun etken maddesi indigotin renk bileşeninin yanı sıra, çok çeşitli organik ve inorganik bileşenler tespit edilmiştir. HPLC yardımıyla yapılan analizlerde farklı yüzdelerde isatin, indirubin, birkaç turuncu-kırmızı renk bileşeni ve bir dizi sarı bileşen tespit edilmiştir (s. 117). Witkoś ve arkadaşları (2015), tarihi bir halıdan alınan iki farklı renkteki numunelerde indigo boyasındaki bozulma ürünlerini tespit etmişlerdir. Yeşil renkli numunede muhabbet çiçeği (*Reseda luteola* L.) ve indigo boyalarının kullanılmış olduğunu ve indigonun 3 tane bozulma ürünü, kahverenkli numunede indigoyu ve ayrıca indigonun 3 bozulma ürünü belirlemişlerdir. Bu bozulma ürünlerinden biri hem yeşil hem de kahverenkli numunede ortak olarak bulunmuştur (s. 1249).

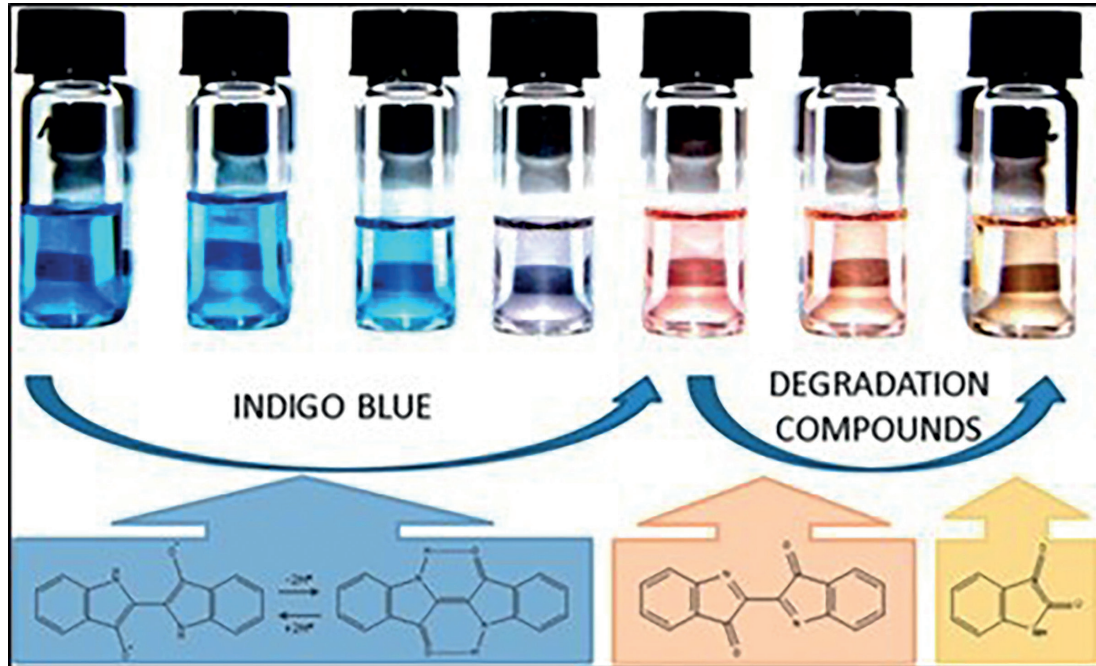
Günümüzde gelişen teknoloji ile küçük bileşenlerin tespit edilmesine olanak sağlayan çok daha hassas yöntem ve teknikler bulunmaktadır. Özellikle organik boyaların tespiti için kütle spektrometrisi (MS) yöntemleri sıklıkla tercih edilmektedir. Witkoś ve arkadaşları (2015), kütle spektrometresinin oldukça hassas bir yöntemi olan çoklu reaksiyon izleme (MRM) yöntemini kullanarak rengi solmuş tekstillerin bile incelenebileceğini ileri sürmektedirler (s. 1250).

Poulin (2007), tekstillerde indigonun hem ana bileşen indigotin hem de bozulma ürünlerinin tespiti için gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi (GC-MS) tekniğini kullanmıştır. Bunun için m-(triflorometil)-feniltrimetilamonyum hidroksit (TMTFTH) ekstraksiyonu ve türevlendirmesini uygulamıştır. İndigonun ana bozulma ürünleri olan 2-aminobenzoik asit, isatin ve isatoik anhidrit bileşenlerini bu teknik ile tespit etmiştir. Ayrıca, yeni bir bozulma ürünü olan 2-benzil-3-indolinon bileşenini tanımlamıştır. Bunun için San Francisco Güzel Sanatlar Müzeleri'nde Sultanlık dönemine (13-15. yüzyıllar) ait, büyük ölçüde çivit mavisi ile boyalı ipek liflerinden dokunmuş bir Hint tekstilinden alınan örnekleri incelemiştir. Bu bozulma ürünleri, oksidatif bozulma yoluyla tekstil liflerinde oluşmuş ve daha sonra tarihi tekstilin sarılı olduğu kâğıdın yüzeyine ve ayrıca komşu liflere buharlaştığını da saptamıştır (s. 48).

Tello-Burgos ve arkadaşları (2020), 15. yüzyıla ait ciltli bir eserde bulunan iplik ile 16-19. yüzyıl aralığına tarihlenen el yazmalarındaki indigo ve bozulma ürünlerinin tespiti için farklı analitik teknikler kullanmışlardır. Renklendirici maddenin ve yaşlanma sürecinin neden olduğu bozulma ürünlerinin karakterizasyonu ve tespiti için diyet dizili algılamalı kapiler elektroforez (CE-DAD) ve floresan spektroskopisi kullanılmıştır. Ayrıca, bozulma ürünlerinin varlığını doğrulamak için nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi kullanılmıştır. Çivit mavisinin kâğıt örneklerindeki renk değişimlerinin değerlendirilmesi kolorimetrik çalışma ile yapılırken, indigo çözeltilerindeki değişimler UV-görünür spektrofotometri ile değerlendirmişlerdir. Ek olarak, boyarmaddenin alkalinitesi ve asiditesindeki değişimler için pH ölçümleri yapılmıştır. Tello-Burgos ve ark., çivit mavisine ait bileşenlerin mavi ve mor renkli olduğunu, tespit ettikleri bozulma ürünlerinin ise turuncu-kırmızı ve sarı renk tonlarında olduğunu saptamışlardır (Fig. 7).

Figür 7

İndigo Bileşenleri ve Bozulma Ürünlerinin Kimyasal Yapıları ve Renkleri / *Chemical Structures and Colors of Indigo Components and their Degradation Products* (Tello-Burgos ve ark., 2020, s. 7)



İndigo, bitkilerden elde edilen değişen miktarlarda kalıntı tuzlar (öncelikle kalsiyum ve magnezyum karbonat ve daha az oranda alüminyum ve demir oksit) içerebilmektedir. Hommes'un indigo yaprakları üzerinden taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (SEM-EDX) ile yaptığı çalışmada;

silisyum, demir, magnezyum, fosfor, kükürt, klor, potasyum ve kalsiyum elementleri belirlenmiştir. Aynı elementlerin indigodan elde edilen pigmentlerde de saptandığı görülmüştür. Aynı çalışmada, çivit otundan (*Isatis tinctoria*) elde edilen pigmentlerin SEM-EDX ile analizinde yüksek oranda kalsiyum ve fosfor miktarları bulunduğu, bu elementlerin çivit otu yapraklarında da nispeten yüksek miktarlarda olduğu tespit edilmiştir. İndigofera türlerinden elde edilen yapraklarda ve pigmentlerde, inorganik bileşikler, özellikle de pigmentlerde nispeten az miktarda bu elementlerin mevcut olduğu saptanmıştır. Buradan, tarihi resimlerden alınan boya örneklerindeki indigo aglomeraları yüksek oranda kalsiyum ve fosfor içeriyorsa, bu durumun indigo kullanıldığı anlamına geldiği yorumu yapılmıştır (Hommes, 2004, s. 116-119).

Zhou ve arkadaşları (2023), indigo ve şikonin renk bileşenlerinin bozulma ürünlerini bulmak için renk ölçümü, UV-görünür spektrofotometrisi, HPLC ve sıvı kromatografisi-kütle spektrometresi (LC-MS/MS) analizi uygulamışlardır. HOMO ve LUMO sınır orbitalleri, serbest radikal reaksiyon bölgeleri ve reaksiyon süreçlerinin Gibbs serbest enerjisini incelemişlerdir. Sonuçta; indigoda sekiz, şikoninde ise beş bozulma ürünü tespit etmişlerdir. UV yaşlanması altında oluşan bozulma ürünlerinin sayısı, termal yaşlanmaya göre önemli ölçüde daha az olmuş ve her iki boyadaki UV bozulma ürünlerinin moleküler ağırlıkları daha düşük olmuştur. Tüm deneylerin sonuçları, UV maruziyetinin termal maruziyetten daha zararlı olduğunu ve indigonun şikoninden daha hassas olduğunu göstermiştir. Ayrıca, Zhou ve arkadaşları, •OH için saldırı olasılığının daha yüksek olduğu bölgelerin indigoda C8 ve C6 olduğunu saptamışlardır.

Witkoś ve arkadaşları (2015), indigotinin bozulma ürünlerini kılcal ultra performanslı sıvı kromatografisi-elektrosprey iyonizasyon hibrit üçlü dört kutuplu-doğrusal iyon tuzağı-tandem kütle spektrometrisi (μ -HPLC-UV-Vis-ESI-QqQ-MS) kullanılarak analiz etmişlerdir. Elde edilen kromatogramlarda 10 tane spektrum (bileşen) tespit etmişlerdir. Bunlardan 7 tanesinin moleküler ağırlıklarının oldukça küçük olduğu ve bir tane azot (N) atomu içerdiği belirlenmiştir. Bunların indigotin yapısında bulunan indol grupları arasındaki çift bağın kopmasıyla oluştuğu saptanmıştır. Bu yapılardan ikisi, indigotinin iyi bilinen bozulma ürünleri olan isatin ve isatoik anhidriti standartlarla karşılaştırarak doğrulamışlardır. Diğer tespit edilen 3 spektrumun molekül ağırlıklarının çok daha büyük ve iki tane N atomu içerdiği saptanmıştır. Bu 3 spektrumdan birinin MS-MS yöntemi ile dekarbonile edilmiş indigotin olduğu, diğer ikisinin de indigotinin fotooksidasyon ürünleri olduğu saptanmıştır (s. 1247, 1248).

Tespit yöntemleri açısından, UV-Vis spektrofotometrisi (Jiang ve ark., 2021), ters fazlı sıvı kromatografisi (Deveoglu ve ark., 2012; Wouters & Verhecken, 1991) ve yüksek çözünürlüklü kütle spektrometrisi (Lech & Fornal, 2020), indigonun bozulma süreçlerinde absorpsiyon spektrumunun belirlenmesi, doğru bir nicel analiz ve etkili bir nitel analiz için kullanılabilir. Iuga ve arkadaşları (2012), yoğunluk fonksiyonel teorisi aracılığıyla hidroksil (•OH) ve hidroperoksil (•OOH) radikalleri tarafından başlatılan indigo oksidasyonunun kuantum kimyasal mekanizmalarını incelemiş ve Gibbs serbest enerjisi ve elektron enerjisini hesaplayarak indigo bozulmasının başlatıcısının hidroperoksil (•OOH) yerine hidroksil radikali (•OH) olduğunu ileri sürmüşlerdir.

Yağlı boyaların bozulma süreçlerini incelemek için çok çeşitli yöntem ve teknik bulunmaktadır. Çeşitli görüntü analizleri (Keune & Boon, 2007), kızılötesi spektroskopisi (Genestar & Pons, 2005; Mazzeo ve ark., 2008) ve Raman spektroskopisi (Casanova-González ve ark., 2012) gibi teknikler bunlar arasındadır. Domenech-Carbo ve arkadaşları (2020); optik mikroskopi, SEM-EDX, nanoindentasyon-atomik kuvvet mikroskobu (NI-AFM), zayıflatılmış toplam yansıma-Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (ATR-FTIR) ve GC-MS ile desteklenen katı hal elektrokimyası tekniklerini kullanarak iki mavi pigment olan çivit mavisi ve Prusya mavisi ile keten tohumu yağı (Bezir yağı) arasındaki etkileşimi incelemişlerdir. Ayrıca, farklı değişim özellikleri gösteren eski bir resim ile doğal ve yapay olarak yaşlandırılmış bir dizi yeniden yapılandırılmış boya örneğinin sonuçlarını bu yöntemler yardımıyla karşılaştırmışlardır.

Burnstock ve arkadaşları (2008), Paul Cézanne'ın Londra'daki Courtauld Galerisi'nde bulunan 6 yağlı boya ve 5 suluboya resminde kullandığı inorganik malzemelerin tespiti için iki tür taşınabilir X-ışını floresans (XRF) ekipmanı ve infrared/kızılötesi (IR) yansıma spektroskopisi kullanmışlardır. Ayrıca, boya örneklerini ışık mikroskobu ve SEM-EDX kullanarak analiz etmişlerdir. Spektroskopik yöntemlerden FTIR ile yaptıkları çalışmanın sonucunda suluboya resimlerinden ressamın *Apples, Bottles and Chair Back* adlı eserinde (Tablo 1, No. 18), en koyu mavi boya alanlar için indigo kullanıldığı tespit edilmiştir.

Jan Steen'in Hasta Kadın tablosunda (Tablo 1, No. 14) bulunan perdedeki yeşil boyanın doğrudan sıcaklığa duyarlı kütle spektrometrisi (DTMS) analizi ile bağlayıcı ortamın analizi gerçekleştirilmiş ve sonuçta, fındık yağı eklenmiş keten tohumu yağının kullanıldığı tespit edilmiştir (Boon & Hoogland, 2014). Verspronck'un 1642 tarihli *Regentesses* portresindeki (Tablo 1, No. 8) yeşil masa örtüsündeki boyada ve Vermeer'in İnci Küpeli Kız tablosunun (Tablo 1, No. 21) arka planındaki boyada saf keten tohumu yağı tespit edilmiştir (Groen ve ark., 1998, s. 173).

Vermeer'in İnci Küpeli Kız tablosunun arka planı, yakın zamana kadar düz ve karanlık bir alan olarak yorumlanmasına rağmen, arka planın malzeme bileşimi SEM-EDX ve kromatografik teknikler kullanılarak analiz edilmiştir. Alt tabakada ağırlıklı olarak kömür karası yer alırken, gılaşenin iki organik renklendirici olan indigo ve muhabbet çiçeği (*Reseda luteola*) içerdiği tespit edilmiştir. Ayrıca, bir bakır kurutucunun da ihtiva ettiği belirlenmiştir (Vandivere ve ark., 2019).

Groen ve arkadaşları (1998)'de yayınladıkları çalışmalarında, İnci Küpeli Kız tablosunun analizinde önemli miktarda kalsiyum (Ca) ve alüminyum (Al) tespit etmiş ve bunun da özellikle sarı ve kırmızı renkli bitkisel boyalardan elde edilen pigmentlerin (lakların) hazırlanmasında kullanılan yardımcı malzemelerle ilişkili olduğunu belirlemişlerdir. Bu çalışmada, gılaşede tespit ettikleri inorganik bileşenler ise tebeşir, kurşun beyazı, toprak pigmentleri ve az miktarda siyah pigmenttir. Gılaşenin organik bileşenlerini belirlemek için numuneler HPLC ve DTMS teknikleri kullanılarak analiz edilmiştir. Bu analizlerin sonucu olarak gılaşede luteolin (muhabbet çiçeği bitkisindeki ana renklendirici madde) ve indigotin (indigodaki ana renklendirici madde) organik bileşenleri tespit edilmiştir. Bu ana renklendirici maddelerin yanında apigenin, luteolin metileter, luteolin glikozit, apigenin glikozit ve tanımlanamayan diğer minör flavonoidlerin (muhabbet çiçeği bitkisindeki diğer bileşenler) de varlığı saptanmıştır (Groen ve ark., 1998, s. 171-175; Vandivere ve ark., 2019).

Londra Ulusal Galerisi'nde (London National Gallery) bazı bilim insanları galeride yer alan resimlerdeki pigmentlerin analizleri için X-ışını radyografisi (XRR), SEM-EDX ve X-ışını kırınımı (XRD) yöntemlerini kullanmışlardır (NGBT, 1999, 2013).

Sonuç

Tarihi ve arkeolojik kayıtlara göre, indigo boyalarından elde edilen çivit mavisini tarih boyunca farklı yüzeylerde (tekstil, kâğıt, deri, ahşap, seramik, vb.) kullanıldığı bilinen ilk organik doğal boyadır. Çivit mavisini çok sayıda bitki çeşidinden elde edilir. Ana kaynaklar, yaklaşık 700 türü bilinen tropikal cins *Indigofera* türleridir. Bu türlerin yanı sıra, çivit mavisini elde etmek için başka bitkiler de kullanılmıştır. Örneğin, 17. yüzyıla kadar Avrupa'da, Anadolu topraklarında da yetişen çivit otu (*Isatis tinctoria* L.) bitkisi, mavi renk için en önemli kaynak olmuştur.

Çağlar boyunca güzel ve doygun renginden dolayı indigo ve çivit mavisine çeşitli sıfatlar verilmiştir. Doğal indigonun renk haslığı oldukça iyi olmasına rağmen, özellikle yağlı boya resimlerde bariz bir renk solmasının ve/veya renk bozulmasının olduğu çeşitli örnekler de görülmüştür. Çivit mavisini pigment olarak ince toz haline getirilebilmesi, ucuz ve kolay elde edilebilir olmasından dolayı yağlı boya resimlerde özellikle gılaşe olarak ve örtücülüğü iyi olduğu için alt boya katmanlarında sıklıkla kullanılmıştır. İçerisine herhangi bir katkı malzemesi katılmadan kullanılan saf indigonun boya olarak üst katmanlarda kullanıldığında çevresel faktörlerin etkisiyle hızlı bir şekilde solduğu gözlemlenmiştir.

Çivit mavisini renginin solmasına etki eden faktörlerin başında çevresel faktörler (ışık ve aydınlatma, hava kirleticileri, vb.) gelmektedir. Bunun yanı sıra; boyanın kalitesi, boya hazırlığı sürecindeki farklı işlemler ve boyama tekniği de bozulmaya etki eden faktörler arasındadır. Renk solmasının en büyük nedeni, UV radyasyonu yayan doğal ve yapay ışık kaynaklarıdır. Çivit mavisini bozulduğunda meydana gelen bozulma ürünleri başlıca isatin ve antranilik asit olmak üzere isatoik anhidrit, izoindigotin, dehidroindigo, formilantranilik asit, antihilik asit ve diğer bileşenlerin olduğu belirlenmiştir.

Çivit mavisi olduğu tespit veya tahmin edilen kültürel miras nesnelerinin müzelerde veya ilgili kurumlarda depolanması ve sergilenmesinde son derece dikkatli olunmalıdır. Bunun için depolama ve sergileme koşullarının periyodik olarak izlenmesi, bu eserlerin zararlı UV radyasyonuna karşı güneş ışığından ve yapay ışık kaynaklarından uzakta tutulması, gerekirse UV filtrasyonu takılması, bu eserlerin sergilendiği ve depolandığı alanlarda düzenli temizlik çalışmasının sürdürülmesi ve hava kirleticilerinin düzenli aralıklarla denetlenmesi alınabilecek önleyici koruma yöntemleri arasındadır.

Çivit mavisinin karakterizasyonu ve zamanla oluşan bozulma ürünlerinin tespiti için kullanılan çok sayıda yöntem ve teknik bulunmaktadır. Bu yöntem ve tekniklerden en çok tercih edilenler ise örnek alımı olmadan gerçekleştirilen tahribatsız yöntemlerdir. Gerçekleştirilen analizler; belgeleme çalışmaları, koruma-onarım uygulamaları ve hatta sahteciliğin belirlenmesi için vazgeçilmez bir unsurdur.

Bu çalışmada, doğal ve sentetik indigo boyaların özellikleri, indigo/çivit mavisi pigmentinin hazırlanışı, kimyasal yapısı ve çeşitli yüzeylere uygulanması anlatılmaktadır. Özellikle yağlı boyalarda kullanıldığında ortaya çıkan bozulma nedenlerini ve bunun sonucunda ortaya çıkan bozulma ürünlerini ele alır. Ayrıca boyayı ve boyanın bozulma ürünlerini tanımlamak için kullanılan analitik yöntem ve teknikleri de içerir. Kapsamlı bir araştırma olan bu çalışmanın, bu pigmentle çalışan sanatçılara, araştırmacılara ve koruma uzmanlarına faydalı olacağı düşünülmektedir.

Extended Abstract

THE CHARACTERISTICS OF INDIGO, ITS USE IN OIL PAINTINGS AND EXAMINATION OF ITS DEGRADATION

Natural dyes have been used on various surfaces throughout human history. People have sought to colour their surroundings using colours obtained from nature (plants, animals, minerals, etc.). The earliest examples of natural dyes can be seen in cave paintings that date back thousands of years. Over time, these dyes have been employed to color textiles, paper, canvas, ceramic, and glass surfaces, and even the human body.

Natural dyes can be of organic or inorganic origin. It is a well-known fact that inorganic dyes are more commonly used in oil and watercolor paintings. However, natural organic dyes have also embellished paintings, albeit in limited quantities. One of this is indigo dye, which has an indigoid chemical structure. Their most well-known sources are the leaves of the woad (*Isatis tinctoria* L.) and Indian indigo/tropical indigo (*Indigofera tinctoria* L.) plants. The indigo blue obtained from these plants has been identified in the canvas and panel paintings of many European painters and artists.

Until the last quarter of the 19th century, indigo was primarily sourced from natural materials, with around 700 different species contributing to its production. However, after this period, the use of synthetic indigo became widespread. Both natural and synthetic indigo contain the active ingredient indigotin. Additionally, other components found in natural indigo, such as indirubin and isoindigotin, significantly influence the distinctions between the uses of natural and synthetic indigo.

Surfaces where indigo is used may experience color fading and sometimes discoloration (such as a grayish dullness). There are many reasons for this. The most important and well-known cause is harmful UV radiation found in natural and artificial light sources. The degradation of indigo generally results in the breaking of chemical bonds and the formation of new substances (degradation products), which manifest themselves through a fading process.

The use of natural and synthetic indigo in various painting techniques and their effects on color have been discussed by many researchers. Various studies have been conducted to this end. The general conclusion of these studies is that synthetic indigo has better lightfastness than natural indigo. This is because synthetic indigo consists almost entirely of the active ingredient indigotin, while natural indigo contains other color components along with the active ingredient indigotin. Furthermore, the presence of various salts in natural indigo has been determined to play a significant role in color fading and/or deterioration.

The references used in this study were mostly obtained from international books and publications. The factors and degradation mechanisms that cause indigo discoloration on various surfaces have been discussed by many researchers in recent years, and related studies have been reported. The degradation mechanism and degradation products of indigo have been identified using various analytical methods and techniques. Various studies have conducted thermal and/or UV aging tests on prepared samples containing modern indigo, allowing comparisons of the degradation products in both historical and aged modern samples.

The subject of this study is to investigate the causes of deterioration that occur over time when natural and synthetic indigo dyes are used on different surfaces (especially in oil paintings), possible deterioration mechanisms and the structure of deterioration products. In addition, the natural resources from which these dyes and pigments are obtained, their properties, chemical structure, history of use and the analysis methods and techniques applied so far for their characterization also constitute the scope of the study. Various factors contribute to the degradation of indigo in oil paintings. These include the plant species chosen for the dye (the source of the indigo), the quality of the indigo, the proportion of its active ingredients, the pigment preparation method, and the area to which it is applied (such as the top or bottom layer) for the paintings.

Additionally, the technique used (e.g., glazing), its combination with other materials (such as lead white or chalk), and the method of application to the surface can all contribute to deterioration. In addition to these factors, the most significant cause of indigo color fading, color dulling, and/or discoloration is natural and artificial light sources. This information has been known for many years by artists, painters, museum curators, researchers, and conservationists who work with these dyes. During the investigation, it was discovered that research in this area is quite limited, and such a comprehensive study is lacking at the national level. This study aims to clarify the importance of these dyes and pigments in our country, and is believed to be particularly beneficial for painting and painting conservationists, museum staff, and painters and artists who house these works.

Kaynakça

- Alkan, R., Torgan, E. & Karadağ, R. (2017). The investigation of antifungal activity and durability of natural silk fabrics dyed with madder and gallnut. *Journal of Natural Fibers*, 14(6), 769-780. <https://doi.org/10.1080/15440478.2017.1279101>.
- Balfour-Paul, J. (1998). *Indigo*. British Museum Press.
- Bankole, P.O., Adekunle, A.A., Obidi, O.F., Olukanni, O.D. & Govindwar, S.P. (2017). Degradation of indigo dye by a newly isolated yeast, *Diutina rugosa* from dye wastewater polluted soil. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(5), 4639-4648. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.08.050>.
- Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D. & Marchant, R. (1996). Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: a review. *Bioresource Technology*, 58(3), 217-227. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(96\)00113-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(96)00113-7).
- Berrie, B.H. & Strumfels, Y. (2017). Change is permanent: thoughts on the fading of cochineal-based watercolor pigments. *Heritage Science*, 5, 30. <https://doi.org/10.1186/S40494-017-0143-4>.
- Blackburn, R.S., Bechtold, T. & John, P. (2009). The development of indigo reduction methods and prereduced indigo products. *Coloration Technology*, 125(4), 193-207. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2009.00197.x>.
- Boon, J. J. & Hoogland, F.G. (2014). Investigating fluidizing dripping pink Schmincke paint on Van Hemerts' Seven-series works from 1990–1995. Van den Berg, K. J., Burnstock A., de Tagle A., de Keijzer, M., Heydenreich, G., Krueger, J. & Learner, T. (Ed.). *Issues in Contemporary Oil Paint*. 227-246.
- Burnstock, A., Reissner, E., Richardson, C. & Berg, K.J.V.D. (2008, 25-30 Mayıs). *Analysis of inorganic materials from paintings and watercolours by paul Cézanne from the courtauld gallery using two methods of non-invasive portable XRF with light microscopy and SEM/EDX spectroscopy* [Sözlü Sunum]. 9th International Conference on NDT of Art, Jerusalem, Israel.
- Campos, R., Kandelbauer, A., Robra, K.H., Cavaco-Paulo, A. & Gübitz, G.M. (2001). Indigo degradation with purified laccases from *Trametes hirsuta* and *Sclerotium rolfsii*. *Journal of Biotechnology*, 89(2-3), 131-139. [https://doi.org/10.1016/S0168-1656\(01\)00303-0](https://doi.org/10.1016/S0168-1656(01)00303-0).
- Cardon, D. (2007). *Natural dyes: Sources, tradition, technology and science*. Archetype Publication.
- Casanova-González, E., García-Bucio, A., Ruvalcaba-Sil, J.L., Santos-Vasquez, V., Esquivel, B., Falcón, T., Arroyo, E., Zetina, S., Roldán, M.L. & Domingo C. (2012). Surface-enhanced Raman spectroscopy spectra of Mexican dyestuffs. *Journal of Raman Spectroscopy*, 43, 1551-1559. <https://doi.org/10.1002/jrs.4086>.
- Choi, K.Y. (2021). Discoloration of indigo dyes by eco-friendly biocatalysts. *Dyes and Pigments*, 184, 108749. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108749>.
- ColourLex (2025). *Indigo*. <https://colourlex.com/project/indigo/> adresinden 24.08.2025 tarihinde alınmıştır.
- Degani, I., Riedo, C. & Chiantore, O. (2015). Identification of natural indigo in historical textiles by GC-MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 407(6), 1695-1704. <https://doi.org/10.1007/s00216-014-8423-2>.
- Deveoğlu, O., Torgan, E. & Karadağ, R. (2012). High-performance liquid chromatography of some natural dyes: analysis of plant extracts and dyed textiles. *Coloration Technology*, 128(2), 133-138. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2012.00358.x>.
- Domenech-Carbo, A., Domenech-Carbo, M.T., Osete-Cortina, L., Donnici, M., Guasch-Ferre, N., Gasol-Fargas, R.M. & Iglesias-Campos, M.Á. (2020). Electrochemical assessment of pigments-binding medium interactions in oil paint deterioration: a case study on indigo and Prussian blue. *Heritage Science*, 8, 71. <https://doi.org/10.1186/s40494-020-00415-x>.
- Domenech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Vidal-Lorenzo, C., Vázquez de Agredos-Pascual, M. L., Osete-Cortina, L. & Valle-Algarra, F.M. (2014). Discovering of indigoid-containing clay pellets from La Blanca: significance with regard to the preparation and use of maya blue. *Journal of Archaeological Science*, 41, 147-155. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2013.08.007>.
- Epstein, E., Nabors, M.W. & Stowe, B.B. (1967). Origin of indigo of woad. *Nature*, 216, 547-549.
- Erhardt, D., Tumosa, C.S. & Mecklenburg, M.F. (2005). Long-term chemical and physical processes in oil paint films. *Studies in Conservation*, 50(2), 143-150. <https://doi.org/10.1179/sic.2005.50.2.143>.
- Frans Hals Museum Haarlem (2025). *Officers and Sergeants of the St George Civic Guard*. <https://franshalsmuseum.nl/en/collection/officers-and-sergeants-of-the-st-george-civic-guard> adresinden 02.10.2025 tarihinde alınmıştır.

- Genestar, C. & Pons, C. (2005). Earth pigments in painting: characterization and differentiation by means FTIR spectroscopy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 382, 269-274. <https://doi.org/10.1007/s00216-005-3085-8>.
- Gilbert, K.G., Hill, D.J., Crespo, C., Mas, A., Lewis, M., Rudolph, B. & Cooke, D.T. (2000). Qualitative Analysis of Indigo Precursors from Woad by HPLC and HPLC-MS. *Phytochemical Analysis*, 11, 18-20.
- Google Arts & Culture. (2025a). *Banquet of the Officers of the St George Civic Guard*. <https://artsandculture.google.com/asset/banquet-of-the-officers-of-the-st-george-civic-guard-frans-hals/dAF8o0RUg4tzTQ?hl=en> adresinden 01.10.2025 tarihinde alınmıştır.
- Google Arts & Culture. (2025b). *Banquet of the Officers of the St Adrian Civic Guard (the Calivermen)*. https://artsandculture.google.com/asset/banquet-of-the-officers-of-the-st-adrian-civic-guard-the-calivermen-frans-hals/kwE70_TaYcCeJg?hl=en adresinden 01.10.2025 tarihinde alınmıştır.
- Google Arts & Culture. (2025c). *Meeting of the Officers and Sergeants of the St Adrian Civic Guard (the Calivermen)*. <https://artsandculture.google.com/asset/meeting-of-the-officers-and-sergeants-of-the-st-adrian-civic-guard-the-calivermen-frans-hals/RwEm29KNaM5Jag?hl=en> adresinden 01.10.2025 tarihinde alınmıştır.
- Google Arts & Culture. (2025d). *The adoration of the Magi*. <https://artsandculture.google.com/asset/the-adoration-of-the-magi-abraham-bloemaert/NwF4IhKB6EBxA?hl=en> adresinden 15.09.2025 tarihinde alınmıştır.
- Groen, K.M., Van der Werf, I.D., Van den Berg, K.J. & Boon, J.J. (1998). Scientific examination of Vermeer's 'Girl with a Pearl Earring' (Dutch portraiture). Ivan Gaskell & Michiel Jonker (Ed.). *Vermeer Studies* (s. 169-183) içinde. National Gallery of Art.
- Hatch, E. (03.03.2025). *Indigo: The story of blue gold*. Indigo: The Story of Blue Gold - Jackson's Art Blog adresinden 26.08.2025 tarihinde alınmıştır.
- Hoakley (06.04.2018). *Pigment: Indigo the unreliable*. The eclectic light company. <https://eclecticlight.co/2018/04/06/pigment-indigo-the-unreliable/> adresinden 26.08.2025 tarihinde alınmıştır.
- Hombres, V.E.M. (2004). *Changing pictures: discoloration in 15th - 17th century oil paintings*. Archetype Publication.
- Inga, C., Ortíz, E., Alvarez-Idaboy, J.R. & Vivier-Bunge, A. (2012). Molecular description of indigo oxidation mechanisms initiated by OH and OOH radicals. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116(14), 3643-3651. <https://doi.org/10.1021/jp211493k>.
- Luga, C., Ortiz, E., Alvarez-Idaboy, J.R. & Vivier-Bunge, A. (2012). Molecular description of indigo oxidation mechanisms initiated by OH and OOH radicals. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116(14), 3643-3651. <https://doi.org/10.1021/jp211493k>.
- Jiang, H.Y., Hu, X.D., Zhu, J.J., Wan, J. & Yao, J.B. (2021). Studies on the photofading of alizarin, the main component of madder. *Dyes and Pigments*, 185 (Part A), 108940. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108940>.
- Karadağ, R. (2007). *Doğal Boyamacılık*. T.C. Kültür ve Turizm Bakanlığı. Geleneksel El Sanatları ve Mağazalar İşletme Müdürlüğü Yayınları.
- Karapanagiotis, I., Minopoulou, E., Valianou, L., Sister Danilia & Chryssoulakis, Y. (2009). Investigation of the colourants used in icons of the Cretan School of iconography. *Analytica Chimica Acta*, 647(2), 231-242. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.06.012>.
- Kawahito, M. & Yasukawa, R. (2009). Characteristics of color produced by awa natural indigo and synthetic indigo. *Materials*, 2(2), 661-673. <https://doi.org/10.3390/ma2020661>.
- Keune, K. & Boon, J.J. (2007). Analytical imaging studies of Saint cross-sections illustrate the oil paint defect of lead soap aggregate formation. *Studies in Conservation*, 52(3), 161-176. <https://www.jstor.org/stable/20619499>.
- Koren, Z.C. (2023). HPLC analyses of indigo, indirubin, and isatin spontaneously formed in plant leaves. *Acta Horticulturae*. <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2023.1361.7>.
- Kuramoto, N. & Kitao, T. (1979). Contribution of singlet oxygen to the photofading of indigo. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.1979.tb03480.x>.
- Kühn, H. (1968). Study of the Pigments and the Grounds Used by Jan Vermeer. *Report and Studies in the History of Art*, 2, 154-175.
- Lech, K. & Fornal, E. (2020). A mass spectrometry-based approach for characterization of red, blue, and purple natural dyes. *Molecules*, 25(14), 3223. <https://doi.org/10.3390/molecules25143223>.

- Lohtander, T., Durandin, N., Laaksonen, T., Arola, S. & Laaksonen, P. (2021). Stabilization of natural and synthetic indigo on nanocellulose network-Towards bioactive materials and facile dyeing processes. *Journal of Cleaner Production*, 328, 129615. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129615>.
- Louvre. (2025). *Echo et Narcisse*. <https://collections.louvre.fr/en/ark:/53355/cl010062516> adresinden 09.09.2025 tarihinde alınmıştır.
- Ma, Q., Zhang, X. & Qu, Y. (2018). Biodegradation and biotransformation of indole: Advances and perspectives. *Frontiers in Microbiology*, 9, 2625. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2018.02625>.
- Mawatari, K.-J., Segawa, M., Masatsuka, R., Hanawa, Y., Iinuma, F. & Watanabe, M. (2003). Fluorimetric determination of isatin in human urine and serum by liquid chromatography postcolumn photoirradiation. *Analyst*, 126(1), 33-36. <https://doi.org/10.1039/b006484j>.
- Mazzeo, R., Prati, S., Quaranta, M., Joseph, E., Kendix, E. & Galeotti, M. (2008). Attenuated total reflection micro FTIR characterization of pigment-binder interaction in reconstructed paint films. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 392(1-2), 65-76. <https://doi.org/10.1007/s00216-008-2126-5>.
- Melikhov, I., Sulaeva, I., Hettegger, H., Rosenau, T. & Potthast, A. (2025). Blue beyond time: preservation properties of natural and synthetic indigo in cellulose aging. *Cellulose*, 32, 5435-5449. <https://doi.org/10.1007/s10570-025-06466-2>.
- Mohammed, H.T., Kamil, A.M., Abduljalil, H.M., Drea, A.A.A. & Seady, M.A.A. (2023). Degradation of indigo dye using quantum mechanical calculations. *Baghdad Science Journal*, 20(4), 1523-1531. <https://doi.org/10.21123/bsj.2023.7380>.
- Metropolitan Sanat Müzesi. (15.10.2025a). *Fragmentary Leaf from an Ashtasahasrika Prajnaparamita Sutra*. <https://www.metmuseum.org/art/collection/search/838009>.
- Metropolitan Sanat Müzesi. (15.10.2025b). *Great Wisdom Sutra (Daihannya-kyō) from the Chūsonji Temple Sutra Collection (Chūsonji-kyō)*. <https://www.metmuseum.org/art/collection/search/36104>.
- Nassar, S.J.M., Sirbu, D. & Harriman, A. (2019). Photocatalysed decolouration of indigo in solution via in situ generation of an organic hydroperoxide. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 18(12), 2875-2883. <https://doi.org/10.1039/c9pp00355j>.
- National Gallery Technical Bulletin (NGBT) (1999). Painting in Antwerp and London: Rubens and Van Dyck. Ashok Roy (Ed.). *National Gallery Technical Bulletin, Volume 20*, National Gallery Publications.
- National Gallery Technical Bulletin (NGBT) (2013). Titian's painting technique before 1540. Ashok Roy (Ed.). *National Gallery Technical Bulletin, Volume 34*, National Gallery Publications.
- Padfield, T. & Landi, S. (1966). The lightfastness of natural dyes. *Studies in Conservation*, 11(4), 181-195.
- Palmer, S. E. & Schloss, K. B. (2010). An ecological valence theory of human color preference. *Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS)*, 107(19), 8877-8882. <https://doi.org/10.1073/pnas.0906172107>.
- Paul, R. (2015). Denim and jeans: An overview. Roshan Paul (Ed.), *Denim* (s. 1-11) içinde. Elsevier.
- Pawlak, K., Puchalska, M., Miszczak, A., Rosloniec, E. & Jarosz, M. (2006). Blue natural organic dyestuffs-from textile dyeing to mural painting. Separation and characterization of coloring matters present in elderberry, logwood and indigo. *Journal of Mass Spectrometry*, 41(5), 613-622. <https://doi.org/10.1002/jms.1018>.
- Poulin, J. (2007). Identification of indigo and its degradation products on a silk textile fragment using gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of the Canadian Association for Conservation*, 32, 48-56.
- Rousan, A.A. & Al-Ajlouni, A.M. (2007). The effect of magnetic field on the bleaching of indigo dyes with hydrogen peroxide catalyzed by imidazole. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 80(5), 899-901. <https://doi.org/10.1246/bcsj.80.899>.
- Saunders, D. & Kirby, J. (1994). Light-induced colour changes in red and yellow lake pigments. Ashok Roy (Ed.). *National Gallery Technical Bulletin, Volume 15*, National Gallery Publications.
- Schweppe, H. (1993). *Handbuch der naturfarbstoffe: vorkommen, verwendung, nachweis, ecomed verlagsges.* Landsberg/Lech.
- Schweppe, H. (1997). Indigo and woad. Elisabeth West Fitzhugh (Ed.), *Artists' pigments: a handbook of their history and characteristics*, (s. 81-92) içinde. Archetype Publication.
- Seixas de Melo, J., Moura, A.P. & Melo, M.J. (2004). Photophysical and spectroscopic studies of indigo derivatives in their keto and leuco forms. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(34), 6975-6981. <https://doi.org/10.1021/jp049076y>.

- Shahid, M., Islam, S.U. & Mohammad, F. (2013). Recent advancements in natural dye applications: A review. *Journal of Cleaner Production*, 53, 310–331. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.03.031>.
- Song, J., Imanaka, H., Imamura, K., Kajitani, K. & Nakanishi, K. (2010). Development of a highly efficient indigo dyeing method using indican with an immobilized β -glucosidase from *Aspergillus Niger*. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 110(3), 281-287.
- Sousa, M.M., Miguel, C., Rodrigues, I., Parola, A.J., Pina, F., Seixas de Melo, J.S. & Melo, M.J. (2008). A photochemical study on the blue dye indigo: From solution to ancient Andean textiles. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 7(11), 1353-1359. <https://doi.org/10.1039/b809578g>.
- Splitstoser, J.C., Dillehay, T.D., Wouters, J. & Claro, A. (2016). Early pre-Hispanic use of indigo blue in Peru. *Science Advances*, 2(9), <https://doi.org/10.1126/sciadv.1501623>.
- Tagle, A., Paschinger, H., Richard, H. & Infante, G. (1990). Maya blue: Its presence in Cuban colonial wall paintings. *Studies in Conservation*, 35(3), 156–159. <https://doi.org/10.1179/sic.1990.35.3.156>.
- Tello-Burgos, N., López-Montes, A.M., Ballesta-Claver, J., Collado-Montero, F.J. & García, M.D.R.B.G. (2020). Identification of indigo dye (*Indigofera tinctoria*) and its degradation products by separation and spectroscopic techniques on historic documents and textile fibers. *Studies in Conservation*, 66(1), 7-22. <https://doi.org/10.1080/00393630.2020.1796019>.
- Tian, C., Tian, R., Zhou, Y., Chen, Q. & Cheng, H. (2013). Decolorization of indigo dye and indigo dye-containing textile effluent by *Ganoderma weberianum*. *African Journal of Microbiology Research*, 7(11), 941-947. <https://doi.org/10.5897/AJMR12.904>.
- Torgan Güzel, E., Karadag, R. & Alkan, R. (2019). Durability, antimicrobial activity and HPLC analysis of dyed silk fabrics using madder and gall oak. *Journal of Natural Fibers*, 17(11), 1654-1667. <https://doi.org/10.1080/15440478.2019.1588827>.
- Tumosa, C.S. & Mecklenburg, M.F. (2005). The influence of lead ions on the drying of oils. *Studies in Conservation*, 50(Issue sup. 1), 39-47. <https://doi.org/10.1179/sic.2005.50.Supplement-1.39>.
- Vandenabeele, P. & Moens, L. (2003). Micro-Raman spectroscopy of natural and synthetic indigo samples. *Analyst*, 128(2), 187-193. <https://doi.org/10.1039/B209630G>.
- Vandivere, A., Loon, A.V., Callewaert, T., Haswell, R., Gaibor, A.N.P., Keulen, H.V., Leonhardt, E. & Dik, J. (2019). Fading into the background: the dark space surrounding Vermeer's Girl with a Pearl Earring. *Heritage Science*, 7(69). <https://doi.org/10.1186/s40494-019-0311-9>.
- Vasileiadou, A., Karapanagiotis, I. & Zotou, A. (2019). UV-induced degradation of wool and silk dyed with shellfish purple. *Dyes and Pigments*, 168, 317-326. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.04.068>.
- Vázquez, M.L., Domenech, M.T. & Domenech, A. (2011). Characterization of Maya blue pigment in pre-classic and classic monumental architecture of the ancient pre-columbian city of Calakmul (Campeche, Mexico). *Journal of Cultural Heritage*, 12(2), 140–148. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2009.12.002>.
- Waiboer, A. & Schavemaker, E. (2017). *Vermeer and the Masters of Genre Painting: Inspiration and Rivalry*. Yale University Press.
- Webexhibits. (2025). *Pigments through the ages: ultramarine*. <https://www.webexhibits.org/pigments/indiv/history/ultramarine.html> adresinden 02.12.2025 tarihinde alınmıştır.
- Wikiart. (2025). *Sick Woman, Jan Steen*. <https://www.wikiart.org/en/jan-steen/sick-woman> adresinden 15.09.2025 tarihinde alınmıştır.
- Wikimedia Commons. (2025a). *Hendrik Gerritsz Pot 1630*. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Hendrik_Gerritsz_Pot_1630_cluveniersdoelen_haarlem.jpg adresinden 29.09.2025 tarihinde alınmıştır.
- Wikimedia Commons. (2025b). *The Regentesses of the Heilige Geesthuis in Haarlem*. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:WLANL_-_legalizefreedom_-_Regentessen_van_het_Heilige_Geesthuis_in_Haarlem.jpg adresinden 25.09.2025 tarihinde alınmıştır.
- Wikimedia Commons. (2025c). *Part of the Triumphal Procession, Amalia and her Daughters*. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Part_of_the_Triumphal_Procession,_Amalia_and_her_Daughters_watching_the_Triumph_of_Frederik_Hendrik_by_Gerard_van_Honthorst.jpg adresinden 09.09.2025 tarihinde alınmıştır.
- Wikimedia Commons. (2025d). *Part of the Triumphal Procession, with Sacrificial Bull*. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Part_of_the_Triumphal_Procession,_with_Sacrificial_Bull_by_Pieter_de_Grebbler.jpg adresinden 17.09.2025 tarihinde alınmıştır.

- Wikimedia Commons. (2025e). *Pieter de Ring - Still life*. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Pieter_de_Ring_-_Still_life_1650s.jpg adresinden 09.09.2025 tarihinde alınmıştır.
- Wikimedia Commons. (2025f). *Ring, Pieter de - Still Life with a Golden Goblet*. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Ring,_Pieter_de_-_Still_Life_with_a_Golden_Goblet_-_c._1635-60.jpg adresinden 15.09.2025 tarihinde alınmıştır.
- Wikimedia Commons. (2025g). *Maris Willem Ducks*. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Maris_Willem_Ducks.jpg adresinden 11.09.2025 tarihinde alınmıştır.
- Wikimedia Commons. (2025h). *The Smell*. <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/0/07/Smell.jpg> adresinden 17.09.2025 tarihinde alınmıştır.
- Wikipédia. (2025). *Charles Le Brun – Pietà*. https://fr.wikipedia.org/wiki/Fichier:Charles_Le_Brun_-_Piet%C3%A0_-_WGA12544.jpg adresinden 09.09.2025 tarihinde alınmıştır.
- Wilson, W.K. & Parks, E.J. (1979). An analysis of the aging of paper: Possible reactions and their effects on measurable properties. *Restaurator*. <https://doi.org/10.1515/REST.1979.3.1-2.37>.
- Witkoś, K., Lech, K. & Jarosz, M. (2015). Identification of degradation products of indigoids by tandem mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry*, 50(11), 1245-1251. <https://doi.org/10.1002/jms.3641>.
- Wouters, J. & Verhecken, A. (1991). High-performance liquid chromatography of blue and purple indigoid natural dyes. *Society of Dyers and Colourists*, 107(7-8), 266-269.
- Zee, F.P. & Villaverde, S. (2005). Combined anaerobic-aerobic treatment of azo dyes - a short review of bioreactor studies. *Water Research*, 39(8), 1425-1440. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.03.007>.
- Zhou, X., Guo, Y., Shi, L., Han, Q., Lin, C., Zhang, L., Wu, M. & Zhang, W. (2023). Degradation pathways and mechanisms insight of indigo and shikonin with experiments and quantum chemical calculations. *Dyes and Pigments*, 218, 111455. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2023.111455>.
- Zou, X., Gurnagul, N., Uesaka, T. & Bouchard, J. (1994). Accelerated aging of papers of pure cellulose: mechanism of cellulose degradation and paper embrittlement. *Polymer Degradation and Stability*, 43(3), 393-402. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(94\)90011-6](https://doi.org/10.1016/0141-3910(94)90011-6).

EK 1

Tablo 1

Çivit Mavisinin Kullanıldığı Tespit Edilen Eserler / *Artifacts Identified Using Indigo Blue*

Eser No	Eser Sahibi	Eserin Adı	Eserin Yapım Yılı	Eserin Ölçüleri (cm ²)	Ortam	Eserin Görseli	Görsel Kaynağı
1	Frans Hals (1580-1666)	Banquet of the Officers of the St George Civic Guard	1627	179,0 x 257,5	Kanvas üzerine yağlı boya		Google Arts & Culture, 2025a
2	Frans Hals	Banquet of the Officers of the St Adrian Civic Guard (the Calivermen)	1627	183,0 x 266,5	Kanvas üzerine yağlı boya		Google Arts & Culture, 2025b
3	Frans Hals	Meeting of the Officers and Sergeants of the St Adrian Civic Guard (the Calivermen)	1633	207 x 337	Kanvas üzerine yağlı boya		Google Arts & Culture, 2025c
4	Frans Hals	Officers and Sergeants of the St George Civic Guard	1639	240 x 446	Kanvas üzerine yağlı boya		Frans Hals Museum Haarlem, 2025
5	Abraham Bloemaert (1564-1651)	The Adoration of the Magi	1624	168,8 x 193,7	Kanvas üzerine yağlı boya		Google Arts & Culture, 2025d

6	Hendrik Gerritsz Pot (1580-1657)	Officers and sub-alterns leaving the Calivermen's Headquarters in Haarlem	1630	214 x 276	Kanvas üzerine yağlı boya		Wikimedia Commons, 2025a
7	Johannes Cornelisz Verspronck (1600/1603-1662)	St. Elisabeth's Hospital	1641	156,9 x 214,7	Kanvas üzerine yağlı boya		Hoakley, 2018
8	Johannes Cornelisz Verspronck	The Regentesses of the Heilige Geesthuis in Haarlem	1642	173,5 x 240,5	Kanvas üzerine yağlı boya		Wikimedia Commons, 2025b
9	Johannes Cornelisz Verspronck	Portrait of a Girl Dressed in Blue	1641	82,5 x 66,5	Kanvas üzerine yağlı boya		Hoakley, 2018
10	Gerard van Honthorst (1590-1656)	Part of the Triumphal Procession, Amalia and her Daughters	1650	382 x 200	Kanvas üzerine yağlı boya		Wikimedia Commons, 2025c

11	Pieter de Grebber (1600-1652/1653)	(Part of the Triumphal Procession, with Sacrificial Bull)	1650	384 x 244	Kanvas üzerine yağlı boya		Wikimedia Commons, 2025d
12	Pieter de Ring (1615-1660)	Still Life	1655-1659	44,8 x 34,6	Ahşap panel üzerine yağlı boya		Wikimedia Commons, 2025e
13	Pieter de Ring	Still Life with a Golden Goblet	1640-1660	100 x 85	Kanvas üzerine yağlı boya		Wikimedia Commons, 2025f
14	Jan Steen (1626-1679)	Sick Woman	1665	64 x 76	Kanvas üzerine yağlı boya		Wikiart, 2025
15	Nicolas Poussin (1594-1665)	Echo et Narcisse	1629	100 x 126	Kanvas üzerine yağlı boya		Louvre, 2025
16	Charles Le Brun (1619-1690)	Le Christ mort sur les genoux de la Vierge	1643-1645	146 x 222	Kanvas üzerine yağlı boya		Wikipédia, 2025

17	Willem Maris (1844-1910)	Ducks	1880- 1904	93 x 113	Kanvas üzerine yağlı boya		Wikimedia Commons, 2025g
18	Paul Cézanne (1839-1906)	Apples, Bottles and Chair Back	1904- 1906	45,8 x 60,4	Kağıt üzerine suluboya-		Burnstock ve ark., 2008
19	Johannes Vermeer (1632-1675)	The Procuress	1656	143 x 130	Kanvas üzerine yağlı boya		Kühn, 1968
20	Johannes Vermeer	Christ in the House of Martha and Mary	1654- 1656	158,5 x 141,5	Kanvas üzerine yağlı boya		Hoakley, 2018
21	Johannes Vermeer	Girl with a Pearl Earring	1665	44,5 x 39,0	Kanvas üzerine yağlı boya		Hoakley, 2018
22	Jan Miense Molenaer (1609/1610- 1668)	The Smell	1637	19,5 x 24,3	Kanvas üzerine yağlı boya		Wikimedia Commons, 2025h

23	Titian (1488/1490-1576)	The Flight into Egypt	1507	204,0 x 324,5	Kanvas üzerine yağlı boya		NGTB, 2013, s. 33
24	Titian	The Holy Family with a Shepherd	1510	106,4 x 143,0	Kanvas üzerine yağlı boya		NGTB, 2013, s. 47
25	Titian	Noli me Tangere	1514	110,5 x 91,9	Kanvas üzerine yağlı boya		NGTB, 2013, s. 63
26	Anthony Van Dyck (1599-1641)	The Balbi Children	1625-1627	219 x 151	Kanvas üzerine yağlı boya		NGTB, 1999, s. 60
27	Anthony Van Dyck	Charity	1627-1628	148,0 x 107,5	Meşe panel üzerine yağlı boya		NGTB, 1999, s. 64
28	Anthony Van Dyck	The Abbé Scaglia adoring the Virgin and Child	1634-1635	106,7 x 120,0	Kanvas üzerine yağlı boya		NGTB, 1999, s. 70

29	Anthony Van Dyck	Equestrian Portrait of Charles I	1637-1638	367 x 292	Kanvas üzerine yağlı boya		NGTB, 1999, s. 78
30	Friedrich Herlin (1425/1430-1500)	The Presentation of Christ in the Temple	1462-1466	132 x 68	Çam ağacı üzerine yağlı boya		Hoakley, 2018
31	Peter Paul Rubens (1577-1640)	Descent from the Cross	1612-1614	421 x 311	Ahşap panel üzerine yağlı boya		Hoakley, 2018
32	Judith Leyster (1609-1660)	A Game of Tric-Trac	1630	40,7 x 31,0	Ahşap panel üzerine yağlı boya		Hoakley, 2018
33	Cornelius Jonson the Younger (1634-1715)	A Dutch Gentleman	1657	92,0 x 72,4	Kanvas üzerine yağlı boya		Hoakley, 2018

