

Aging and starch sizing are influential factors in the identification of historical papers with the FTIR-ATR spectroscopy method

Mohadeseh Hosseini Someah ^{1*}, Mehrnaz Azadi Boyaghchi ², Kambiz Pourtahmasi ³, Maryam Afsharpour ⁴ and Samad Nejad Ebrahimi⁵

1*- Corresponding Author, Ph.D. Conservation and Restoration of Cultural and Historical Objects and Lab Expert of Malek National Library and Museum, E-mail: m.h.somea@gmail.com

2-Associate Professor, Conservation Department, Art University of Isfahan, Iran

3-Professor, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Iran

4-Associate Professor, Chemistry & Chemical Engineering Research Center of Iran, Tehran, Iran

5-Associate Professor, Phytochemistry Department, Shahid Beheshti University of Tehran, Iran

Received: 18 January 2025 Revised: 16 May 2025 Accepted: 09 June 2025 Published online: 19 September 2025

Abstract

Background and Objectives: Historical papers identification is one of the important stages of studying archival and paper works to ensure its proper conservation. Historical papers consist of fibers with organic carbohydrate compounds such as cellulose and hemicelluloses and lignin. In this identification method, the main values mentioned are evaluated and calculated based on the data points and the resulting fraction of the intensity of these main compounds. However, there are components such as lignin in the internal structure and starch in the external structure of historical papers that over time not only lead to damage but are also effective in identification with this method. Many instrumental methods have been used to identify historical papers, including infrared spectroscopy. This research aims to investigate the effect of aging and sizing changes on two types of historical papers known as Samarqand and Daulatabad papers with this device method.

Materials and methods: Among the historical papers, 8 samples were randomly selected. These samples were all selected with the characteristics of self-color and the same starch sizing content, which were measured using Logel's test for this purpose. Artificial aging test was used to investigate the changes in the internal structure of papers as well as the stains on the surface of historical papers, which is an accelerated method of destroying the molecular structure of organic materials of paper. To prepare the samples, about 5 g of historical paper samples D2 and S4 were removed and placed for 24 hours at 23°C and 50% relative humidity. Then they were transferred to the incubator for 24 days for accelerated aging test at 80°C temperature and 65% relative humidity. FTIR Spectroscopy was used in Tehran Art University. This model device is TENSOR 27 made by Bruker, Germany with ZnSe crystal analyzer surface and attenuated total reflection method in the range of 400 cm⁻¹ to 4000 cm⁻¹.

Results: After two cycle of 12 days (576 hours and approximately equivalent to 50 years), the acidity values in two historical paper samples show a decrease in the pH number value. These



values reveal the oxidation of cellulose, which is caused by the combined process of thermal and moisture accelerated aging. The results of increasing the acidity of the papers showed clear peaks in the region of 1730 cm^{-1} or increased their intensity. These absorption bands correspond to C=O bonds in the carbonyl groups, which were absent compared to the samples before aging and became apparent after aging. The comparison between two historical papers aged for 50 years more than the original paper samples in FTIR-ATR spectroscopy show that after aging, the intensity of cellulose and organic compounds has decreased compared to lignin and with the increase of lignin peak intensity in the region 1595 cm^{-1} has revealed itself. And these two samples are placed at a higher and farther height compared to their original paper samples, which is due to the increase in the amount of lignin compared to the amount of cellulose and organic compounds. Therefore, the role of aging and change of acidity in the change of fiber identification points according to the Garside diagram is wrong. Also, the effect of the external factor of starch is also shown by the change in wave numbers and their intensity in the main points of 1595 cm^{-1} , 1105 cm^{-1} and 2900 cm^{-1} . In the spectroscopy of the original paper, the reduction of the peak intensity is quite evident, and this shows that the starch sizing has led to the covering of the paper surface and ultimately the reduction of the intensity of the spectrum. Therefore, by washing the papers, the intensity has changed and the amount of lignin has decreased slightly, but the measure of organic compounds and cellulose has increased.

Conclusion: The result showed that the amount of acidity that appears with the increase of age and with the increase of lignin in historical papers has an effect on the intensity points obtained from FTIR-ATR spectroscopy and shifts them in the Garside diagram. Also, starch sizing is another factor that plays a significant role in changing the data of the Garside diagram in the identification of historical paper fibers and they show different points. Therefore, starch sizing and the aging process, which is related to the change in the amount of acidification of historical papers, affect the FTIR-ATR spectroscopy.

Keywords: Aging, Starch sizing, Historical papers, FTIR-ATR Spectroscopy, Garside diagram.

پیر شدن و آهار از عوامل تأثیرگذار در شناسایی کاغذهای تاریخی با روش طیف سنجی FTIR-ATR

محدثه حسینی صومعه^{۱*}، مهرناز آزادی بویاغچی^۲، کامبیز پورطهماسی^۳،

مریم افشارپور^۴ و صمد نژاد ابراهیمی^۵

*۱- دکتری مرمت اشیای فرهنگی و تاریخی و کارشناس آزمایشگاه مؤسسه کتابخانه و موزه ملی ملک، تهران، ایران، پست الکترونیک: m.h.somea@gmail.com

۲- دانشیار، گروه مرمت آثار، دانشکده مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران

۳- استاد، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۴- استاد، گروه شیمی معدنی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران

۵- دانشیار، گروه فیتوشیمی، پژوهشگاه گیاهان و مواد اولیه دارویی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۱۰/۲۹ تاریخ بازنگری: ۱۴۰۴/۰۲/۲۶ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۳/۱۹ تاریخ انتشار: ۱۴۰۴/۰۶/۲۸

چکیده

سابقه و هدف: شناسایی کاغذهای تاریخی یکی از مراحل مهم مطالعه بر روی آثار آرشیوی و کاغذی است و حفاظت صحیح از آن را تضمین می‌کند. از آنجاکه خمیرکاغذهای تاریخی متشکل از الیاف گیاهان غیرچوبی است و ترکیبات آلی کربوهیدرات مانند سلولز، همی سلولز و لیگنین‌ها در ساختار این الیاف وجود دارد، روش‌های آنالیز دستگاهی تجزیه‌ای مانند طیف‌سنجی مادون قرمز- تبدیل فوریه مجهز به طیف‌بینی بازتاب کلی تضعیف شده برای شناسایی آنان مورد استفاده قرار گرفته است. در این روش، شناسایی مقادیر اصلی ذکر شده ارزیابی و براساس نقاط داده و کسر حاصل از شدت این ترکیبات اصلی محاسبه شده است؛ اما عواملی مانند لیگنین در ساختار درونی و آهار در ساختار بیرونی کاغذهای تاریخی وجود دارند که به مرور زمان نه تنها منجر به آسیب بلکه در شناسایی با این روش دستگاهی مؤثر هستند. بنابراین اهمیت این پژوهش در آن است تا تأثیر تغییرات پیرشدگی و آهار را بر روی دو دسته از کاغذهای تاریخی معروف به سمرقندی و دولت‌آبادی با این روش دستگاهی بررسی نماید و نتایج شناسایی با این روش دستگاهی را ارزیابی کند. مواد و روش‌ها: از میان کاغذهای تاریخی ۸ نمونه به‌طور تصادفی انتخاب شد. این نمونه‌ها همگی با ویژگی خود رنگ بودن و آهار یکسان نشاسته انتخاب و برای این منظور با استفاده از آزمون لوگل سنجیده شدند. برای بررسی تغییرات انجام شده در ساختار درونی کاغذها و آهار موجود در سطح کاغذهای تاریخی، از آزمون پیرسازی مصنوعی که روشی تسریعی در تخریب ساختار مولکولی مواد آلی کاغذ است استفاده شد. برای آماده‌سازی نمونه‌ها، حدود ۵g از دو نمونه کاغذ تاریخی D2 و S4 برداشته شد و به مدت ۲۴ h ساعت در شرایط ۲۳°C و در رطوبت نسبی ۵۰٪ قرار گرفتند. سپس برای آزمون پیرسازی تسریعی در حرارت ۸۰°C و رطوبت نسبی ۶۵٪ به مدت ۲۴ روز به انکوباتور منتقل شدند. از دستگاه FTIR Spectrometer مدل TENSOR 27 ساخت شرکت Bruker آلمان در دانشگاه هنر تهران، با سطح آنالیزور کریستال ZnSe و به روش انعکاس کلی ضعیف شده در محدوده 4000 cm^{-1} تا 400 cm^{-1} استفاده شد.

یافته‌های تحقیق: پس از گذشت دو دوره ۱۲ روزه (۵۷۶ ساعت و تقریباً برابر ۵۰ سال) مقادیر اسیدیته در دو نمونه کاغذ تاریخی، کاهش میزان عدد pH را نشان می‌دهند. این مقادیر اکسیداسیون سلولز را آشکار می‌کنند که ناشی از فرایند همزمان پیرسازی تسریعی حرارتی و رطوبتی می‌باشند. نتایج افزایش اسیدی شدن کاغذها پیک‌های واضحی را در ناحیه 1730 cm^{-1} ظاهر و یا به شدت آنان افزودند. این نوارهای جذبی مربوط به پیوندهای C=O در گروه‌های کربونیل هستند که در مقایسه با نمونه‌های قبل از پیرسازی وجود نداشتند و پس از آن آشکار شدند. مقایسه میان دو کاغذ تاریخی پیرسازی شده به مدت ۵۰ سال بیشتر از نمونه‌های کاغذ اصلی در طیف‌سنجی FTIR-ATR نشان می‌دهند که پس از پیرسازی، شدت مقادیر سلولزی و ترکیبات آلی در مقایسه با مقادیر لیگنین کاهش

یافته است و با افزایش شدت پیک لیگنین در ناحیه 1595 cm^{-1} خود را آشکار کرده است؛ این دو نمونه نسبت به نمونه کاغذهای اصلی خود در ارتفاع دورتر و بالاتری قرار گرفته‌اند که به دلیل افزایش مقادیر لیگنین به نسبت مقادیر سلولز و ترکیبات آلی است؛ بنابراین نقش پیرسازی و تغییر اسیدیته را در تغییر نقاط شناسایی الیاف با توجه به نمودار گارسید با خطا مواجه می‌کنند. همچنین تأثیر عامل خارجی آهار نشاسته نیز با تغییر در اعداد موجی و شدت آنان در نقاط اصلی 1595 cm^{-1} ، 1105 cm^{-1} و 2900 cm^{-1} نمود می‌یابد. در طیف‌سنجی کاغذ اصلی کاهش شدت پیک کاملاً مشهود است و این نشان می‌دهد که آهار منجر به پوشش سطح کاغذ و در نهایت کاهش شدت طیف شده است؛ بنابراین با شستن کاغذها، شدت‌ها تغییر کرده و اندکی از میزان لیگنین کاسته شده است اما بر میزان ترکیبات آلی و سلولز افزوده شده است.

نتیجه‌گیری: یافته‌ها نشان دادند که میزان اسیدیته که با روند افزایش عمر و با افزایش لیگنین در کاغذهای تاریخی ظاهر می‌گردد بر روی نقاط شدت حاصل از طیف‌سنجی FTIR-ATR تأثیر داشته و آنان را در نمودار گارسید جابجا می‌کند. همچنین آهار نیز عامل دیگری است که نقش بسزایی در تغییر داده‌های نمودار گارسید در شناسایی الیاف کاغذهای تاریخی دارد و نقاطی متفاوت را نشان می‌دهند؛ بنابراین آهار نشاسته و روند پیرسازی که با تغییر میزان اسیدی شدن کاغذهای تاریخی در ارتباط است بر روی طیف‌سنجی FTIR-ATR تأثیر گذارند.

واژه‌های کلیدی: پیرسازی تسریعی، آهار نشاسته، کاغذهای تاریخی، طیف‌سنجی تبدیل فوری مادون قرمز- دقیق نمایی بازتاب کلی، نمودار گارسید.

مقدمه

شناسایی کاغذهای تاریخی یکی از مراحل مهم مطالعه بر روی آثار آرشیوی و کاغذی است که حفاظت صحیح از آن را تضمین می‌کند و به روشن شدن اهمیت فرهنگی و ناگفته‌های تاریخی فرایند ساخت آنها کمک می‌کند. آنچه تاکنون مطالعات تاریخی پیرامون کاغذهای تاریخی نشان می‌دهند، ماده اصلی و سازنده در آنها الیاف گیاهان غیرچوبی (درختچه‌ای) کتان و شاه‌دانه و بعضاً پنبه هستند که به نقل از [Birjundi \(2008\)](#) از باستانی‌ترین کشت‌های ایران هستند و در ساخت کاغذهای اسلامی در ایران مورد استفاده قرار گرفته‌اند ([Karabacek, 2001](#); [Shi & Li, 2013](#); [Bloom, 1996](#); [Al-Biruni, 2001](#)). الیاف این گیاهان دولپه‌ای، متشکل از ترکیبات آلی کربوهیدرات‌هایی مانند سلولز، همی سلولز و لیگنین هستند و به لحاظ شیمیایی دارای لیگنین اندک و بسیار نرم و انعطاف‌پذیرند و به همین علت راحت‌تر تبدیل به خمیر کاغذسازی می‌شوند ([Pfaffli & Sisko, 1995](#)). این ویژگی کیفیت عالی و ماندگاری بالا را در کاغذهای تاریخی منجر شده است. هرچند که به مرور زمان تغییرات ساختاری اثر خود را به صورت کاهش در میزان

قلیائیت که ناشی از فعالیت‌هایی است که سبب اسیدی‌تر شدن ساختار کاغذ و تخریب لیگنین می‌شوند بروز می‌دهد. بیش از نیم قرن است که به دلیل آزمون‌های پیرسازی تسریعی، تخمین میزان آسیب، پایش، درمان و پیش‌بینی عمر مفید کاغذها مورد بررسی قرار گرفته است. استفاده از فاکتور حرارت به عنوان عامل پیرسازی تسریعی در تعیین میزان تخریب مواد آلی به‌ویژه در کاغذها که از الیاف گیاهی ساخته شدند، نشان داده است که تغییرات ساختاری در آنها به دماهای بالا وابسته است. طبق معادله آرنیوس نقاط داده حاصل از میزان تخریب‌ها صعود و فروندهای غیرعادی را نشان می‌دهند که ناشی از شرایط محیطی دانسته شدند و رطوبت به عنوان عامل دیگری است که تأثیر عمیق بر روی نتایج حاصل از پیرسازی تسریعی می‌گذارد. به همین دلیل، بهترین شرایط پیرسازی وجود حرارت در دماهای بالاتر از 70°C (دارای سازوکار تغییرات تخریبی قابل ملاحظه) و حضور همزمان رطوبت است ([Graminski et al., 1978](#)). پیر شدن طبیعی کاغذهای تاریخی گاهی با افزایش میزان اسیدی شدن کاغذهای تاریخی همراه است که خود را در کاهش عدد اسیدیته نشان می‌دهد. تعیین اسیدیته از جمله فاکتورهای مهم در مباحث حفاظت و

طیف‌سنجی در تشخیص صحیح دسته‌های وسیعی از الیاف طبیعی سلولزی، پروتئینی و بازسازی شده و بسیاری از انواع مختلف الیاف مصنوعی استفاده شده است (Peets et al., 2019). این آنالیز، روش استاندارد ASTM برای آزمودن تغییرات ترکیبات شیمیایی در الیاف طبیعی به دلیل خواص ذاتی‌شان بیان شده است که گرایش‌های مولکولی، پیوندهای هیدروژنی و گروه‌های عاملی در آنها را تعیین می‌کند و آنالیز دقیقی از دو بخش سازنده اصلی (سلولز، همی سلولز و لیگنین) و فرعی (مواد معدنی، پکتین، چربی و موم‌ها) را در الیاف گیاهی ارائه می‌دهد (Omenna & Ailenokhuria, 2017). علاوه بر شناسایی ترکیبات آلی موجود در گیاهان مورد مطالعه، میزان کمی آنها نیز با روش دستگاهی غیرتخریبی FTIR-ATR بررسی شده است (Akyuz et al., 2016; Todorciuc et al., 2009). اساس این روش کمی بر پایه بررسی شدت ترکیبات آلی ساختاری است و روشی پالایش یافته‌تر نسبت به طیف‌سنجی FTIR معرفی شده است که سنجش ویژگی‌های سلولزی الیاف گیاهی را ارزیابی می‌کند و برای هر نمونه نقطه‌ای منحصر به آن ارائه می‌دهد که محدوده مشخصی را داراست (Garside and Wyeth, 2003). از آنجاکه کاغذهای تاریخی تحت تأثیر عوامل ساختاری درونی مانند لیگنین و بیرونی مانند آهار هستند و می‌توانند بر داده‌های تجزیه‌ای تأثیر بگذارند، نیازمند بررسی با این روش دستگاهی هستند؛ بنابراین هدف از این مطالعه، بررسی عوامل تأثیرگذار در شناسایی کاغذهای تاریخی با استفاده از ظرفیت کمی و کیفی روش طیف‌سنجی FTIR-ATR است. با این روش دستگاهی آهار، تأثیر قدمت و گذشت زمان بر روی تغییرات شیمیایی الیاف کاغذها بررسی و به لحاظ کمی و کیفی ارزیابی می‌گردد.

مواد و روش‌ها

معرفی نمونه کاغذهای تاریخی

نمونه‌های مطالعاتی از کاغذهای نسخه‌های خطی تاریخی به تعداد ۸ عدد انتخاب شد. ۴ عدد از کاغذهای منسوب به سمرقندی با علامت اختصاری S و ۴ عدد از کاغذهای

مرمت آثار تاریخی است که زمینه فعالیت‌های درمانی و یا روش‌های پیشگیری و محافظتی را تعیین می‌کند. در حقیقت تخریب آثار، به‌ویژه در مواد آلی با اسیدی شدن ساختار ماده، خود را نشان می‌دهد (Ferrer & Sistach, 2007) و چون گروه‌های یونی در دیواره الیاف گیاهی موجود در کاغذ وجود دارند و یون‌های H^+ در محلولی سوسپانسیون از آب مقطر و خمیر الیاف تبادل یونی برقرار می‌کنند، pH متری از نمونه‌ها به‌صورت خمیری در آب مقطر تعیین مقدار اسیدیته در آثار کاغذی را ممکن می‌سازند (Standard 3568-1 of Iran, 2007). از آنجاکه کاغذ سطحی پوشیده از آهار دارد، این ماده آلی نیز تحت تأثیر پیرسازی دچار تغییر ساختار و رنگ می‌شود. بیشتر کاغذهای تاریخی از آهار نشاسته برخوردارند. نشاسته از گیاه گندم، سیب‌زمینی، برنج و ذرت به دست می‌آید که در عمده‌الکتاب و مجموعه‌الصنایع، لعاب حاصل از برنج آهار بسیار خوبی را برای کاغذهای معروف بغدادی فراهم می‌آورده است (Porter, 2010). آهار نشاسته گندم (Karabacek, 1991) و بعد نشاسته برنج (Loveday, 2001) بیشتر در کاغذهای عربی، پارسی و آهار ژلاتین در کاغذهای اولیه ایتالیایی مورد استفاده قرار گرفته است (Ferrer & Sistach, 2007).

روش‌های آزمایشگاهی تخریبی و غیرتخریبی بسیاری برای شناسایی ساختار کاغذهای تاریخی استفاده شده است. در این میان طیف‌سنجی‌های ارتعاشی ازجمله طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه معمولی (FTIR)، رامان و طیف‌سنجی بازتاب کلی تضعیف شده (ATR) برای مطالعه الیاف نساجی نه‌تنها برای شناسایی خود الیاف و وضعیت زوال آنها، بلکه برای تأیید عملیات پردازش و رنگ استفاده شده‌اند. از آنجاکه این آنالیز اتصالات گروه‌های عاملی اجزای دیواره سلولی را تخریب نمی‌کند، اطلاعات مربوط به ساختار ماده را فراهم می‌کند (Gorassini et al., 2008; Titok et al., 2010) و تنها روش تجزیه‌ای است که هم عملکرد دمای محیط و هم توانایی نظارت مستقیم بر ارتعاشات گروه‌های عاملی در ساختار مولکولی را مشخص می‌کند و کاربرد گسترده‌ای در تجزیه و تحلیل دارد (Doyle, 2017). این روش‌های

منسوب به دولت‌آبادی با علامت اختصاری D کدگذاری شدند. از این میان، به‌طور تصادفی از نمونه کاغذهای سمرقندی S2 انتخاب و آهار روی آن برداشته شد و با حروف اختصاری NS کدگذاری شد. همچنین از همین گروه از نمونه S3 انتخاب و برای آزمون پیرسازی با کلمه Age نام‌گذاری شد. نمونه دیگر برای پیرسازی از گروه کاغذهای منسوب به دولت‌آبادی D1 انتخاب شد و به‌صورت D1-Age کدگذاری

گردید. برای نتیجه بهتر و کنترل شرایط آزمون همه کاغذها بدون رنگ گیاهی و با آهار یکسان نشاسته انتخاب که پیش‌ازاین از طریق آزمون لوگل (Lugol's test) سنجیده شدند. این معرف که به شناساگر یُد (Stuart, 2007) معروف است در صورت حضور نشاسته رنگ آبی- بنفش را ظاهر می‌سازد (Odegard et al., 2005).

جدول ۱- معرفی نمونه‌ها

Table 1- Samples introduction

Samples	Codes	Century (A.H)
Samarqndi papers	S1	-
	S2	-
	S2-NS	-
	S3	12
	S3-Age	After aging closed to 11
	S4	9
Dolatabadi papers	D1	7
	D1-Age	After aging closed to 6
	D2	-
	D3	8
	D4	-

روش پیرسازی تسریعی و سنجش اسیدیته برای بررسی تغییرات انجام شده در ساختار درونی کاغذها و آهار موجود در سطح کاغذهای تاریخی از آزمون پیرسازی مصنوعی که روشی تسریعی در تخریب ساختار مولکولی مواد آلی کاغذ است، استفاده شد. برای آماده‌سازی نمونه‌ها، حدود ۵g از دو نمونه کاغذ تاریخی D1 و S3 برداشته شد و به مدت ۲۴ ساعت در شرایط ۲۳°C و در رطوبت نسبی ۵۰٪ قرار گرفتند (Lee & Inaba, 2017). سپس برای آزمون پیرسازی تسریعی در حرارت ۸۰°C و رطوبت نسبی ۶۵٪ به مدت ۲۴ روز در انکوباتور قرار گرفتند (Standard 4706 of Iran, 2007; ISO 5630-3; Shahani, 1995). دو کاغذ تاریخی با کدهای D1-Age و S3-Age در طول مدت زمان پیرسازی، یکبار در دوره ۱۲ روزه و بار دیگر در دوره ۲۴ روزه برای بررسی میزان اسیدیته pH متری شدند. میزان تغییرات ساختاری و روند اسیدیته بعد از پیرسازی نیز با استفاده از

دستگاه pH متر تماسی نیمه جامد، مدل pH₂ 206 ساخت شرکت Testo که میزان اسیدیته را تا دو رقم اعشار نشان می‌دهد، ارزیابی شد. برای این منظور، حدود ۰/۱ گرم از کاغذ نسخه‌خطی که از تماس دست به دور بوده است برداشته شد. پس از باز نمودن همه الیاف از یکدیگر، داخل بشر حاوی آب مقطر به مدت ۲۴ h قرار داده شد. اندازه‌گیری میزان اسیدیته با قرار گرفتن الکترود دستگاه در داخل بشر در دمای ثابت ۲۲-۲۴ °C محیط خوانده شد. میزان اسیدیته آب مقطر ۶/۷۵ و تکرار سه مرتبه pH متری برای هر ۱۰ نمونه انجام شد.

روش آنالیز با طیف‌سنجی FTIR-ATR Spectrum

طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه مجهز به طیف‌بینی بازتاب کلی تضعیف شده (Fourier Transform Infrared attenuated total reflectance (FTIR--Spectroscopy

از هر آنالیز، دستگاه کالیبره شده و شدت نوارهای جذبی از طریق برآورد شاخص‌های مربوط به ساختارهای آلی نمونه‌ها بر مبنای نمودار گارسید ارزیابی شد. براساس نمودار گارسید شدت حاصل از نوسانهای مولکولی حاصل از فاکتورهای اصلی مربوط به تغییرات پلی‌ساکاریدها، لیگنین و سایر ساختارهای سلولزی نقاط منحصربه‌فردی را برای هر کاغذ تاریخی نشان می‌دهند که می‌تواند در تفکیک خمیرکاغذهای تاریخی از الیاف مختلف مؤثر باشد ([Garside & Wyeth, 2003](#)). برای تعیین نقاط دقیق شدت طول‌موج‌های حاصل، از نرم‌افزار OMNIC 2012 استفاده شد. نقاط حاصل شده در نرم‌افزار Origin Pro 2018 ترسیم و با یکدیگر مقایسه شدند.

(ATR) برای مطالعه ساختار کاغذهای تاریخی استفاده شد. برای این منظور، از دستگاه FTIR Spectrometer مدل TENSOR 27 ساخت شرکت Bruker آلمان در دانشگاه هنر تهران، با سطح آنالیزور کریستال ZnSe و به روش انعکاس کلی ضعیف شده، استفاده گردید. برای مقایسه میان طیف ترکیبات ساختاری، نمونه‌ها در محدوده 4000 cm^{-1} تا 400 cm^{-1} مورد آنالیز قرار گرفتند و طیف‌های حاصل 32 cm^{-1} پیمایش 4 cm^{-1} ثبت شدند. در روش غیرتخریبی ATR نمونه کاغذهای تاریخی به همراه آهار، نمونه‌های عاری از آهار و نمونه‌های پیرسازی شده مصنوعی - تسریعی مستقیماً بر روی سطح کریستال با قطر حدود ۲ میلی‌متر قرار گرفت و با یک گیره پیچ‌دار محکم شد تا کاملاً روی سطح مماس شود. پس

جدول ۲- کسرهای حاصل از برآورد شدت سه پیک اصلی در آنالیز ATR ([Garside & Wyeth, 2003](#))

Table 2-Intensity ratios raises from 3 original picks at ATR spectroscopy ([Garside & Wyeth, 2003](#))

Intensity ratios	Molecule Characteristics	Wavenumber (cm^{-1})
$R_1 = I_{1595}/I_{1105}$	C-H stretching vibration was taken as a measure of the general organic material content of the fiber.	2900
	C=C in-plane aromatic vibrations from lignin	1595
$R_2 = I_{1595}/I_{2900}$	C-O-C glycosidic ether band which arise from the polysaccharide components (that is, largely cellulose)	1105

نتایج

نتایج پیرسازی تسریعی و عدد اسیدیته

تغییرات درونی و فعل‌وانفعالات ناشی از فرایندهای محیطی و یا ساختاری موجود در یک ماده منجر به تخریب و یا تغییر ترکیبات اصلی موجود در آن ماده می‌شود. پس از گذشت دو دوره ۱۲ روزه (۵۷۶ ساعت و تقریباً برابر ۵۰ سال) مقادیر اسیدیته در دو نمونه کاغذ تاریخی، کاهش میزان عدد pH را نشان می‌دهند. این مقادیر اکسیداسیون سلولز را آشکار می‌کنند که ناشی از فرایند همزمان پیرسازی تسریعی حرارتی و رطوبتی می‌باشند. با پیش رفتن مدت زمان پیرسازی، نسبت هیدرولیز اسیدی سلولز تسریع شده و غلظت اسیدی شدن نمونه‌ها افزایش می‌یابد و محیط مرطوب ایجاد

شده در شرایط پیرسازی محصولات تخریبی اسیدی را تولید و اسیدی شدن نمونه‌ها را منجر می‌شود ([Ferrer & Sistach, 2007](#); [Shahani, 1995](#)). در جدول ۳ مقدار اسیدیته نمونه‌های کاغذ در مقایسه با دو نمونه پیرسازی شده تسریعی آورده شده است. هرچند که پیرسازی تسریعی با روند پیر شدن طبیعی تفاوت‌هایی دارد اما شرایط ایجاد شده در روش تسریعی روند آسیب‌رسانی را با دریافت سطح انرژی بالا در مدت زمان اندک ایجاد می‌کند که منجر به سرعت بخشیدن و تقویت فرایندهای تخریبی می‌گردد ([Feller, 1994](#)). حرارت ازجمله فاکتورهایی است که باعث تسریع واکنش‌های اکسایشی در سلولز می‌گردد و زمان عاملی است که در کنار حرارت عمر طبیعی فرسایش کاغذهای تاریخی را

پیرسازی مصنوعی - تسریعی واکنش میان کربوهیدرات‌های اصلی و پلیمر لیگنین را منجر می‌شود که به دنبال آن تغییرات ساختاری و بصری را برای آنها در پی دارد.

معادل‌سازی می‌کند (Seves *et al.*, 2000). حضور رطوبت نسبی و افزایش آن در دمای ثابت میزان تخریب را تا دو برابر افزایش می‌دهد و ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی، نوری و بصری را تغییر می‌دهد (Graminski *et al.*, 1978)؛ بنابراین

جدول ۳- میزان اسیدیته کاغذهای تاریخی

Table 3- pH measurement of historical paper

Samples	S1	S2	S3	S3-Age	S4	D1	D1-Age	D2	D3	D4
pH	5.03	4.95	5.69	4.5	4.57	5.10	4.35	5.53	5.23	5.09

مقادیر لیگنین در کاغذهای تاریخی استفاده شده است تا تعلق الیاف مورد استفاده در هر کاغذ تاریخی به دسته گیاهان طبقه‌بندی شده مشخص شود (Espejo *et al.*, 2010). کاغذهای تاریخی مشهور به سمرقندی (S) و دولت‌آبادی (D) که مورد آزمون در این پژوهش هستند، طیف‌های مشابه به یکدیگر را ارائه نمودند. فقط در میان کاغذهای سمرقندی، تنها در دو کاغذ طیف جذبی مادون‌قرمز متفاوت مشاهده می‌شود. کاغذ S4 و کاغذ S2 که در ناحیه 1720 cm^{-1} نوار جذبی را نشان می‌دهند. این ناحیه به گروه‌های کربونیل تعلق دارد و در این دو کاغذ به اکسیداسیون سلولز و تخریب لیگنین و تشکیل گروه‌های کربونیل دلالت می‌کند. در آغاز اسیدی شدن کاغذ این نوار جذبی کوتاه و با شدت کمتر ظاهر می‌شود و با افزایش اسیدیته، پیک بلندتری را به دست می‌آورد؛ بنابراین شدت پیک‌های ظاهر شده در این ناحیه به تشکیل محصولات اسیدی در کاغذها اشاره می‌کنند و شدت تخریب را در کاغذهای تاریخی بازگو می‌نمایند (Ferrer & Sistach, 2007)؛ اما سایر طیف‌های جذبی مادون‌قرمز که پیش‌ازین نیز ذکر شد، مشابه ظاهر شده‌اند و تنها در میزان شدت یکدیگر متفاوت می‌باشند. سه ناحیه اصلی که مختص شدت پیک‌های لیگنین (1595 cm^{-1})، سلولز (1105 cm^{-1}) و ترکیبات آلی (2900 cm^{-1}) در کاغذهای تاریخی ظهور یافتند، مشخص شد و شدت میزان لیگنین به سلولز (R_1) و همین مقدار به ترکیبات آلی (R_2) در کاغذهای تاریخی سمرقندی سنجیده شد. در شکل ۱ و در کاغذ تاریخی متعلق به قرن نهم هجری قمری (۱۵ میلادی) با کد S4 شدت میزان

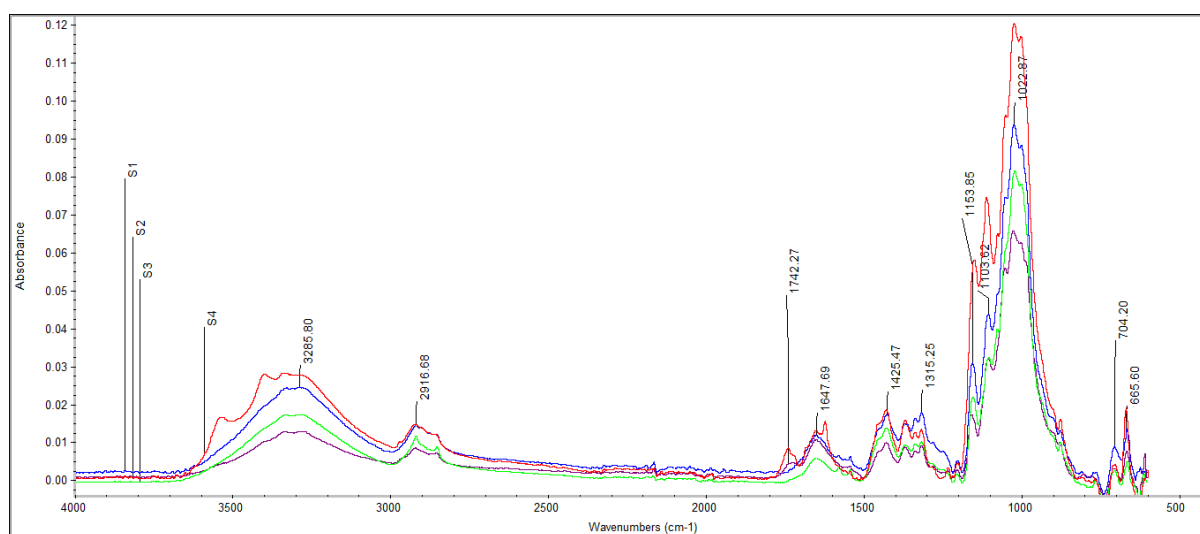
نتایج طیف‌سنجی FTIR-ATR

نتایج طیف‌سنجی از کاغذهای تاریخی اصلی (همراه با آهار و اسیدیته طبیعی)

در این طیف‌سنجی، کشش متقارن و نامتقارن CH_2 در زنجیره بلند آلکیل در چربی‌ها و پکتین به ترتیب در نواحی 2850 cm^{-1} و 2918 cm^{-1} ظاهر شدند. کشش پیوند $\text{C}=\text{C}$ در حلقه‌های آروماتیک لیگنین در نواحی 1505 cm^{-1} و 1510 cm^{-1} تقریباً در 1595 cm^{-1} است. کشش اولیه $\text{C}-\text{O}$ در گروه‌های الکلی سلولز تقریباً در 1030 cm^{-1} و در کشش ثانویه در 1055 cm^{-1} اتفاق می‌افتد. کشش نامتقارن خارج از صفحه حلقه‌های پیوند بتا-گلیکوزیدی ($\text{C}-\text{O}-\text{C}_4$) در $900-895 \text{ cm}^{-1}$ برمی‌آیند. این گراف‌ها در همه کاغذهای تاریخی مشابه و یکسان ظاهر شدند و با اختلاف اندک در عدد موجی گویای نوع الیاف سازنده در کاغذهای تاریخی نیستند. حتی اگر عدد موج هریک از این کاغذهای تاریخی براساس الگوهایی که Kostadinovska و همکاران (2016) بیان نمودند، دنبال شود باز هم از گزارش آنان تبعیت نمی‌کند (Kostadinovska *et al.*, 2016). گزارش‌های اندکی در مورد تمایز الیاف شیمیایی مشابه در یک گروه، مانند الیاف گیاهی سلولزی وجود دارد (Garside & Wyeth, 2004) و تنها در شدت نمودارهای جذبی تفاوت مشاهده می‌شود که مربوط به مقدار کمی ماکرومولکول‌های ترکیبات اصلی موجود در کاغذهاست. محاسبه نسبت بین مقادیر این ترکیبات نقطه‌ای را به دست می‌آورد که گارسید براساس آن، هر گیاه را دسته‌بندی و از یکدیگر متمایز کرد. از این روش برای تعیین

شدت پیک لیگنین به ترتیب در نقاط ۰/۰۰۳۲ و ۰/۰۰۴۸، سلولزها به میزان ۰/۰۲۹۹ و ۰/۰۳۰۸ و ترکیبات آلی به میزان ۰/۰۰۸۶ و ۰/۰۰۷۰ را ظاهر نمودند. نسبت کسر حاصل R_1 در این دو کاغذ مشابه به یکدیگر و ۰/۱ و نسبت کسر R_2 به ترتیب ۰/۰۳ و ۰/۰۶ تعیین گردید. اعداد و فرمول حاصل از محاسبه شدت نقاط اصلی در کاغذهای سمرقندی در جدول ۴ آورده شده است.

لیگنین ۰/۰۰۵، سلولز ۰/۰۷۰ و ترکیبات آلی ۰/۰۱۳ و حاصل کسر R_1 برابر ۰/۰۷ و R_2 مساوی ۰/۳ را نشان داد. کاغذ تاریخ‌دار دیگر S3 متعلق به قرن ۱۲ هجری قمری (۱۸ میلادی) شدت پیک لیگنین به مقدار ۰/۰۰۴، سلولز ۰/۰۴۴ و ترکیبات آلی ۰/۰۱۳ را به نسبت کسرهای حاصل از آنها به ترتیب با مقادیر ۰/۰۹ و ۰/۳ محاسبه نمود. دو کاغذ دیگر سمرقندی S2 و S1 که تاریخ کتابت در آنان مشخص نبود،



شکل ۱- طیف FTIR-ATR در کاغذهای سمرقندی به ترتیب از پایین به بالا: بنفش (S2، سبز (S3، آبی (S1 و قرمز (S4

Figure 1. FTIR-ATR spectroscopy of Samarqandi papers arranged by down to up: violet (S2), green (S3), blue (S1) and red (S4)

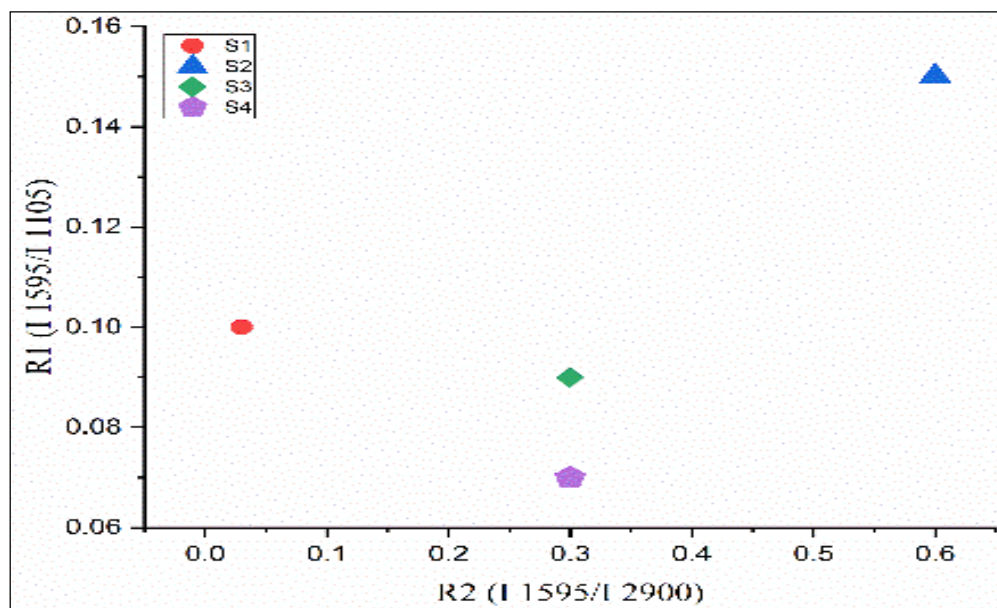
به میزان اندک لیگنین به سلولز (نزدیک به محور R_2) مربوط می‌شود. نتیجه این بررسی حکایت از کاهش مقادیر لیگنین در کاغذهای تاریخی سمرقندی در قرن‌های مختلف ۹ و ۱۲ هجری قمری دارد که از ارتباط با فرسایش و یا وابستگی به نوع مواد گیاهی سازنده در کاغذهای این نسخ خطی حکایت می‌کنند.

در میان کاغذهای دولت‌آبادی، دو کاغذ با قدمت تاریخی متعلق به قرن هفتم هجری قمری (۱۳ میلادی) با کد D1 و کاغذ D3 متعلق به قرن هشتم هجری قمری (۱۴ میلادی)، شدت پیک‌های اصلی را به ترتیب ۰/۰۰۱۹، ۰/۰۲۸۰ و ۰/۰۰۶۰ برای کاغذ D1 به نسبت R_1 برابر ۰/۰۶ و R_2 ۰/۳۱ و ۰/۰۰۲۹، ۰/۰۳۷۴ و ۰/۰۰۹۵ برای کاغذ D3 به

مقایسه میان نقاط داده‌ای از کاغذهای سمرقندی، بر روی نمودار شکل ۲ تفاوت‌ها و شباهت‌های میان کاغذهای این گروه را بیان می‌کند. داده‌ها نشان می‌دهند که کاغذ بدون تاریخ S2، نسبت به سایر کاغذهای این گروه در ارتفاع بالاتری از محورهای X و Y قرار گرفته است که نشان‌دهنده میزان لیگنین بالاتری نسبت به سایر کاغذهای سمرقندی است. کاغذ دیگر S3 در محدوده پایین‌تر و تقریباً در نقاط مشابه در مرکز خط مورب نمودار قرار گرفته است. به نقل از Garside (۲۰۰۶) کمترین ارتفاع حکایت از مقدار اندک لیگنین دارد که در کاغذهای این گروه به کاغذ بدون تاریخ S1 و کاغذ قرن نهم هجری قمری S4 متعلق است. در کاغذ اول، میزان اندک لیگنین به ترکیبات آلی (نزدیک به محور R_1) و در کاغذ دوم

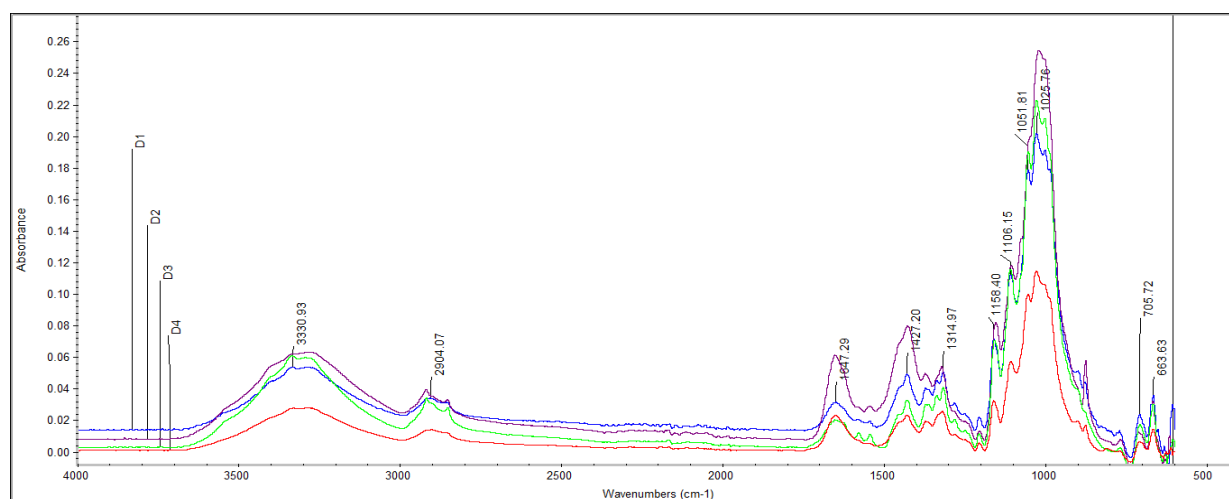
محاسبه نسبت میان شدت‌ها به ترتیب شماره اموالی؛ R_1 مقادیر $0/2$ و $0/1$ و R_2 مقادیر $0/8$ و $0/5$ را حاصل نمودند. نمودار داده‌های ۴ کاغذ این گروه در شکل ۳ و ۴ نشان داده شده و اعداد و فرمول حاصل از محاسبه شدت نقاط اصلی در کاغذهای دولت‌آبادی در جدول ۴ آورده شده است.

نسبت کسرهای R_1 به میزان $0/077$ و R_2 به مقدار $0/3$ را نشان دادند. کاغذها با شماره اموالی D_2 و D_4 در این گروه که تاریخ مشخصی را نداشتند، مقادیر شدت پیک لیگنین، سلولز و ترکیبات آلی موجود در ساختارشان را به ترتیب $0/12$ ، $0/059$ و $0/15$ برای کاغذ D_2 و $0/07$ ، $0/057$ و $0/13$ برای کاغذ D_4 ظاهر نمودند. کسر حاصل از



شکل ۲- کاغذهای سمرقندی: مقایسه نقاط شدت در ترکیبات اصلی با طیف‌سنجی FTIR-ATR

Figure 2. Samarqandi papers: Comparison of intensity spots in original component by FTIR-ATR spectroscopy

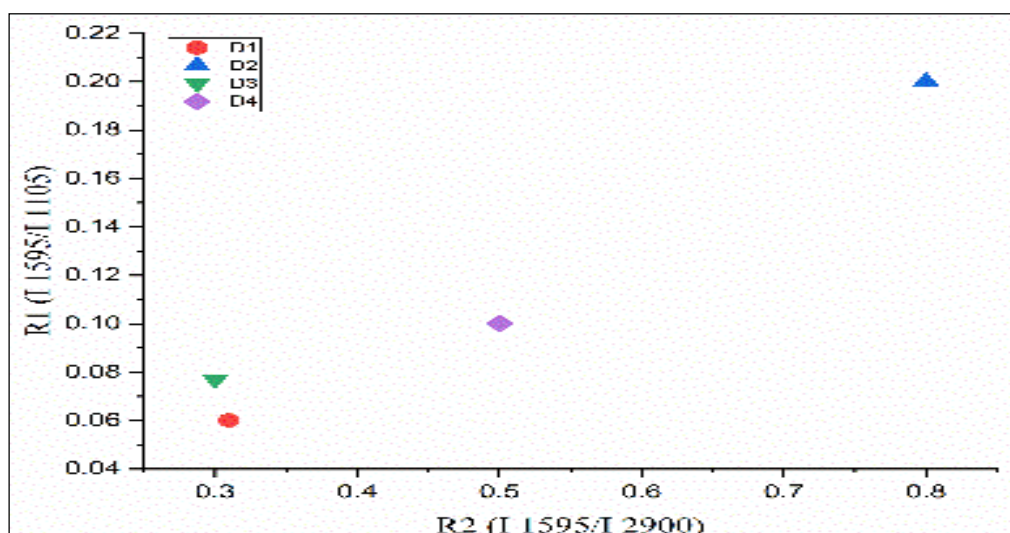


شکل ۳- طیف FTIR-ATR در کاغذهای دولت‌آبادی به ترتیب از پایین به بالا: قرمز (D4)، آبی (D1)، سبز (D3) و بنفش (D2)

Figure 3. FTIR-ATR spectroscopy of Dolatabadi papers arranged by down to up: red (D4), blue (D1), green (D3) and violet (D2)

سلولز و سایر ترکیبات آلی بیشتر شده است. این موضوع می‌تواند ناشی از مقادیر بیشتر پلیمر لیگنین و یا کاهش افزودنی‌های قلیایی در ساختار آنها باشد (Garside & Wyeth, 2003). آنچه پراکندگی نقاط بازگو می‌کند، کاهش مقادیر لیگنین در کاغذهای سمرقندی و نزدیک شدن به مرکز دو محور است. در حالی که کاغذهای دولت‌آبادی به ترتیب با داشتن بیشترین ارتفاعات از محورهای افقی و عمودی ظاهر شدند. در نمودار شکل ۵ کل نقاط داده حاصل از بررسی میزان شدت مقادیر لیگنین به سلولز و ترکیبات آلی در همه کاغذهای تاریخی سمرقندی و دولت‌آبادی آورده شده است.

داده‌های حاصل از محاسبه این نقاط شدت در کاغذهای دولت‌آبادی شباهت‌ها و تفاوت‌هایی را در نمودار شکل ۴ نشان می‌دهد. کاغذ D1 متعلق به قرن هفتم هجری قمری با کمترین ارتفاع (نزدیک به مرکز دو محور) دارای کمترین مقدار لیگنین به نسبت مواد سلولزی و ترکیبات آلی در ساختار خود است. به دنبال این کاغذ، کاغذهای D3 متعلق به قرن هشتم هجری قمری در ارتفاع کمتری نسبت به محور R_1 قرار گرفته است و مقدار لیگنین به ترکیبات آلی کمتری را ظاهر نموده است. با دور شدن از دو محور و افزایش ارتفاع که به ترتیب در دو نقطه مربوط به کاغذهای بدون تاریخ D4 و D2 ارائه شده، میزان افزایش لیگنین در این دو کاغذ به نسبت مقادیر



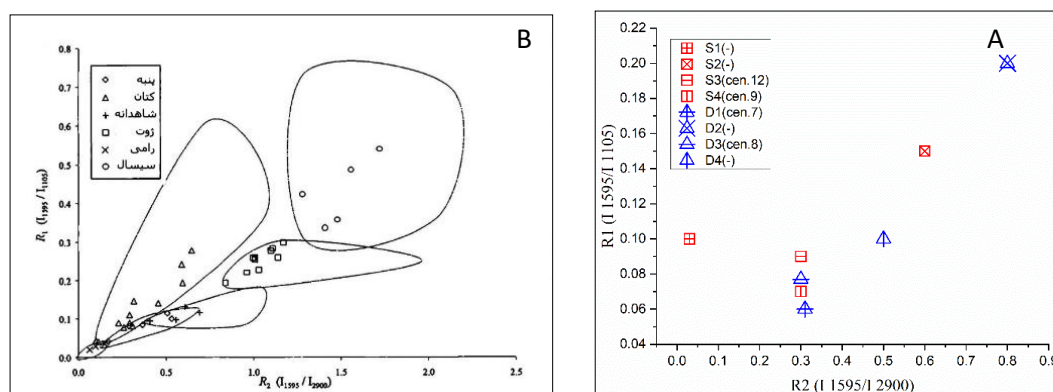
شکل ۴- کاغذهای دولت‌آبادی: مقایسه نقاط شدت ترکیبات اصلی با طیف‌سنجی FTIR-ATR

Figure 4. Dolatabadi papers: Comparison of intensity spots in original component by FTIR-ATR spectroscopy

جدول ۴- محاسبه نسبت اعداد شدت در کاغذهای تاریخی سمرقندی و دولت‌آبادی

Table 4- Calculation of Intensity ratio number in Samarqandi and Dolatabadi papers

Samples	$R_2 = I_{1595}/I_{2900}$	$R_1 = I_{1595}/I_{1105}$
S1	$0.0032/0.086 = 0.03$	$0.0032/0.0299 = 0.1$
S2	$0.0048/0.0070 = 0.6$	$0.0048/0.0308 = 0.15$
S2-NS	$0.005/0.023 = 0.21$	$0.005/0.094 = 0.053$
S3	$0.004/0.013 = 0.3$	$0.004/0.044 = 0.09$
S3-Age	$0.0027/0.0045 = 0.6$	$0.0027/0.0125 = 0.2$
S4	$0.005/0.013 = 0.3$	$0.005/0.070 = 0.07$
D1	$0.0019/0.0060 = 0.31$	$0.0019/0.0288 = 0.06$

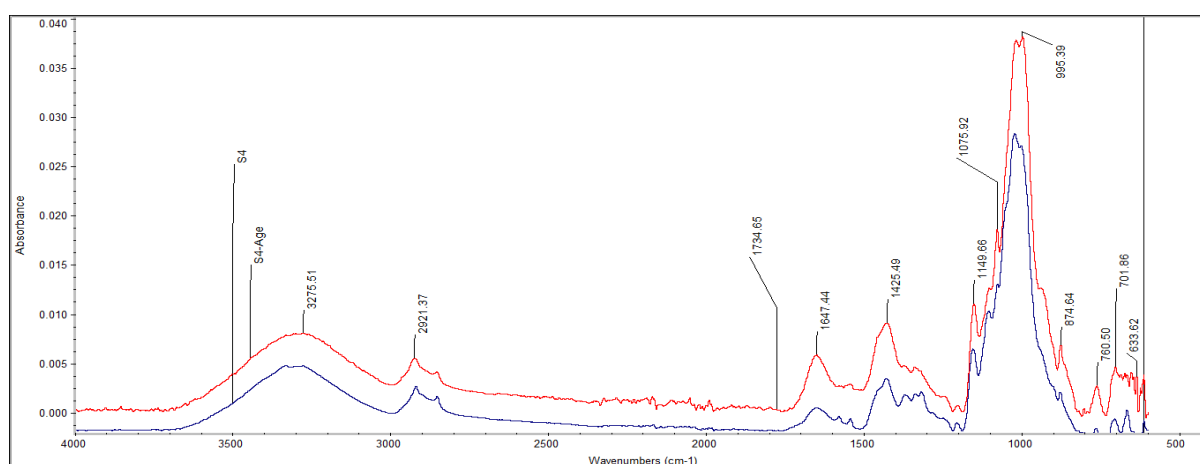


شکل ۵- الف) مقایسه شدت مقادیر ترکیبات اصلی در همه کاغذهای تاریخی و ب) مقایسه با محدوده تعیین شده ایاف در نمودار گارسید

Figure 5. a) Intensity comparison of origin component in all samples, b) Comparison with fiber determinate limited at Garside diagram

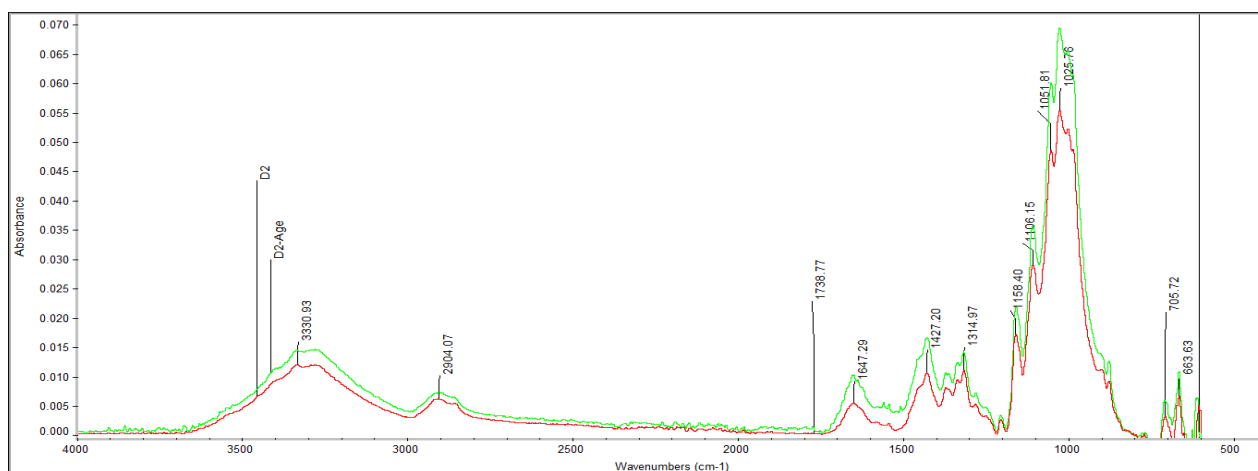
پیرسازی حرارتی و رطوبتی باعث تسریع روند اکسیداسیون سلولز می‌شود. در طی این واکنش پیوندهای گلیکوزیدی در طول زنجیره سلولز شکسته شده و گروه‌های عاملی هیدروکسیل در سلولز بر اثر اکسیداسیون به گروه‌های کربونیل تبدیل می‌شوند (Seves et al., 2000). این اکسیداسیون حرارتی در پی شکست باندهای شیمیایی در سلولز، گروه‌های کربوکسیل و هیدروپروکسید را نیز تشکیل می‌دهد که همزمان با حضور رطوبت، هیدروکسیداسیون به فروپاشی باندهای زنجیره‌ای سلولزی منتهی می‌شود (Cocca et al., 2011).

نتایج طیف‌سنجی از کاغذهای پیرسازی نتایج افزایش اسیدی شدن کاغذها با کاهش مقدار عدد اسیدیته پس از پیرسازی، در طیف‌های آنالیز FTIR-ATR نمود یافتند و پیک‌های واضحی را در ناحیه 1730 cm^{-1} ظاهر و یا به شدت آنان افزودند که در شکل‌های ۶ و ۷ از دو نمونه کاغذ تاریخی آورده شده است. این ناحیه در نمونه کاغذ پیر شده بیشتر مشخص است. این نوارهای جذبی مربوط به پیوندهای $\text{C}=\text{O}$ در گروه‌های کربونیل هستند که در مقایسه با نمونه‌های قبل از پیرسازی وجود نداشتند و پس‌از آن آشکار شدند.



شکل ۶- مقایسه طیف جذبی نمونه S3: نمونه اصلی در پایین و کاغذ پیرسازی شده در بالا

Figure 6. Spectroscopy comparison of S3 sample: origin paper at down and aged paper at up

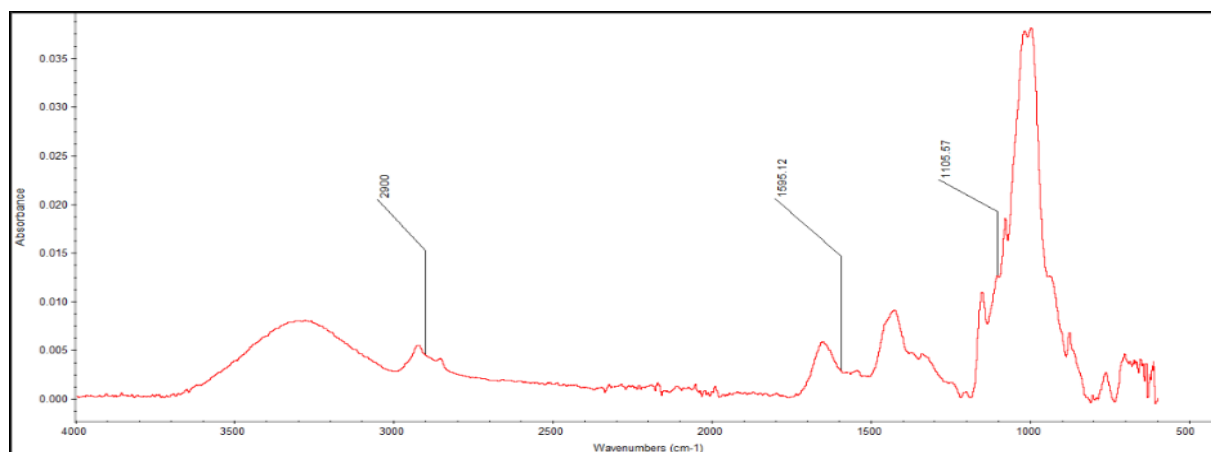


شکل ۷- مقایسه طیف جذبی نمونه D1: نمونه اصلی در پایین و کاغذ پیرسازی شده در بالا

Figure 7. Spectroscopy comparison of D1 sample: origin paper at down and aged paper at up

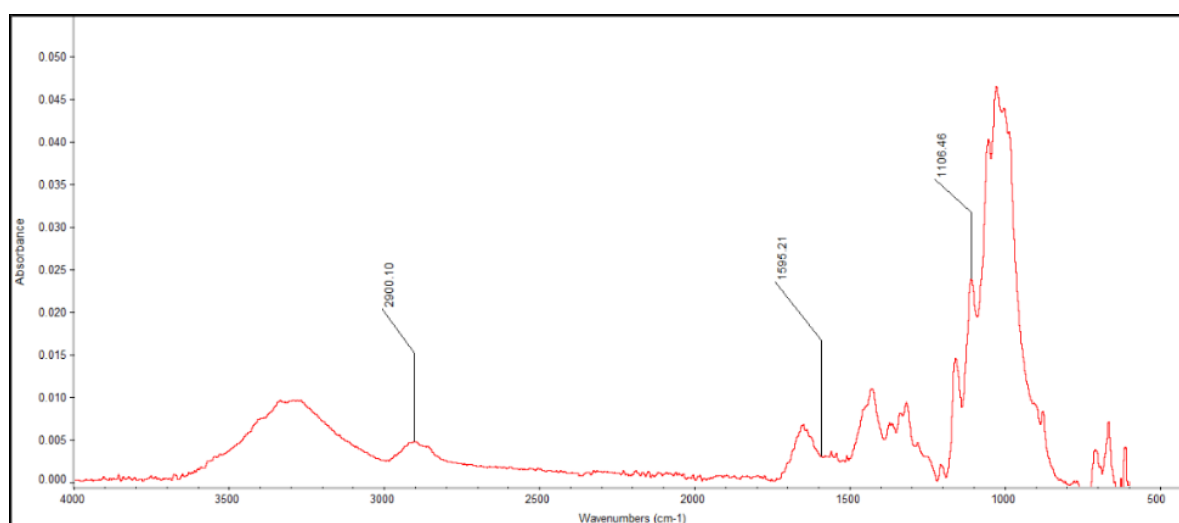
این نمونه کسر حاصل از برآورد نسبت لیگنین به سلولز (R_1) مقدار ۰/۱ و نسبت همین مقدار لیگنین به ترکیبات آلی (R_2) به میزان ۰/۶ محاسبه شد. در نمونه کاغذ پیر شده (D2-Age) شدت پیک در ناحیه 1595 cm^{-1} به میزان ۰/۰۰۳۲، در ناحیه 1105 cm^{-1} به مقدار ۰/۰۲۳۷ و در ناحیه 2900 cm^{-1} به شدت ۰/۰۰۴۷ به دست آمد. برای این نمونه، کسر حاصل از برآورد نسبت لیگنین به سلولز (R_1) به مقدار ۰/۱ و نسبت همین مقدار لیگنین به ترکیبات آلی (R_2) به میزان ۰/۶ محاسبه شد.

علاوه بر تغییرات کیفی که در عدد موجی و افزایش شدت طول موج‌ها در این نقطه دیده می‌شود، مقادیر کمی ترکیبات اصلی در این نمونه‌ها نیز تغییر می‌کند. آنالیز حاصل از طیف‌سنجی دو نمونه کاغذ پیرسازی شده در شکل‌های ۸ و ۹ آورده شده و شدت سه پیک اصلی در نواحی 1595 cm^{-1} ، 1105 cm^{-1} و 2900 cm^{-1} که به ترتیب به لیگنین، سلولز و ترکیبات آلی مربوط می‌شوند محاسبه می‌گردند. در نمونه کاغذ پیر شده (S4-Age) شدت پیک در ناحیه 1595 cm^{-1} به میزان ۰/۰۰۲۷، در ناحیه 1105 cm^{-1} به مقدار ۰/۰۱۲۵ و در ناحیه 2900 cm^{-1} به شدت ۰/۰۰۴۵ به دست آمد. برای



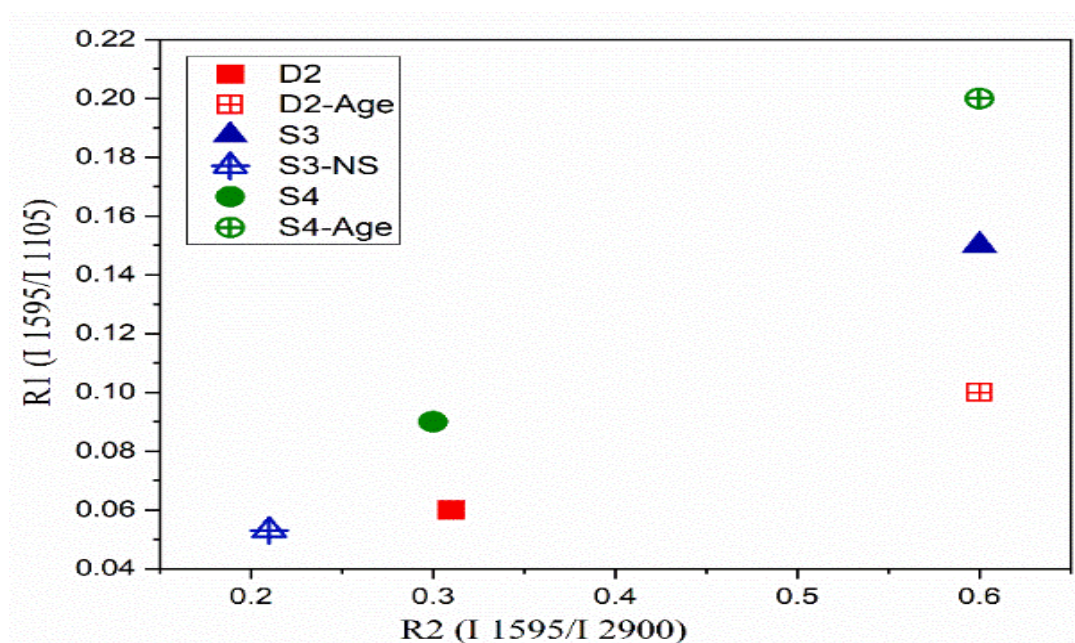
شکل ۸- طیف جذبی کاغذ پیرسازی شده S3-Age

Figure 8. FTIR-ATR spectroscopy of aged paper (S3-sge)



شکل ۹- طیف جذبی کاغذ پیرسازی شده D1-Age

Figure 9. FTIR-ATR spectroscopy of aged paper (D1-age)



شکل ۱۰- مقایسه شدت مقادیر ترکیبات اصلی در سه کاغذ تاریخی اصلی با نمونه‌های پیر شده و بدون آهار

Figure 10. Intensity comparison of original components quantities in 3 historical papers with aged and non-sizing samples

ساختاری را نمونه‌های کاغذ تاریخی داشته‌اند که در ظهور عدد موج‌ها و تغییر شدت پیک‌های اصلی نمود یافته است و الگوی رفتاری متفاوتی را برای هر نمونه بعد از پیرسازی نمایان کرده است. در این نمونه‌ها پس از پیرسازی، کاهش شدت مقادیر سلولزی و ترکیبات آلی در مقایسه با افزایش

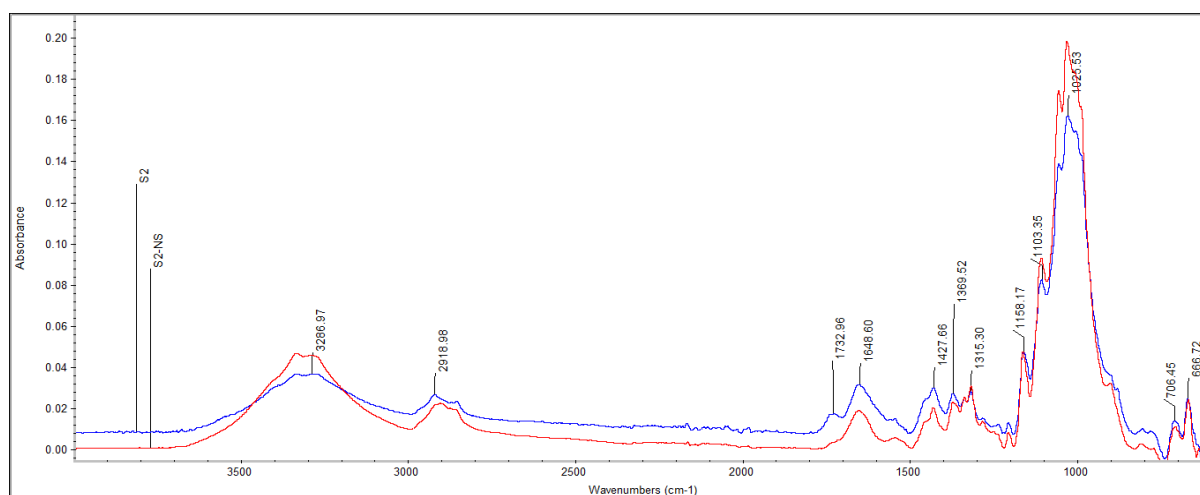
مقایسه میان دو کاغذ تاریخی پیرسازی شده به مدت ۵۰ سال بیشتر از نمونه‌های کاغذ اصلی در نمودار شکل ۱۰ نشان داده شده است. نقاط حاصل از پیرسازی نمونه‌ها در طیف‌سنجی FTIR-ATR نشان می‌دهند که حضور همزمان حرارت و رطوبت در بازه ۲۴ روز تغییرات شیمیایی و

بر سطح کاغذهای تاریخی در یک نمونه از کاغذهای تاریخی برداشتن آهار انجام شد. در این نمونه کاغذ با کُد S3-NS تغییر در اعداد موجی و شدت آنان در نقاط اصلی cm^{-1} ۱۵۹۵، ۱۱۰۵ و 2900 cm^{-1} نمود یافت (شکل ۱۱). در طیف کاغذ اصلی کاهش شدت پیک کاملاً مشهود است و این نشان می‌دهد که آهار منجر به پوشش سطح کاغذ و در نهایت کاهش شدت طیف شده است؛ اما در نمونه شسته شده پیک‌ها در ارتفاع بالاتری ظاهر شدند. در این نمونه شسته شده شدت پیک‌های لیگنین به میزان ۰/۰۰۵، سلولز به مقدار ۰/۰۹۴ و ترکیبات آلی به اندازه ۰/۰۲۳ به دست آمد که در محاسبه نسبت کسرهای R_1 برابر ۰/۰۵۳ و R_2 برابر ۰/۲۱ محاسبه شد. مقایسه نقاط داده نشان می‌دهند که نمونه کاغذ آهاردار S3 در محدوده الیاف شاهدانه قرار گرفته است، در حالی که با شستن کاغذها، شدت‌ها تغییر کرده و اندکی از میزان لیگنین کاسته شده است اما بر میزان ترکیبات آلی و سلولز افزوده شده است (شکل ۱۰). در این صورت نقاط حاصل بعد از برداشتن آهار در محدوده الیاف رامی و پنبه قرار می‌گیرد؛ بنابراین این روش شناسایی به آهار وابسته است و نقاط متفاوت را می‌دهند و آهار مانع از شناسایی دقیق می‌گردد.

مقادیر لیگنین مشاهده می‌گردد که با افزایش شدت پیک لیگنین در ناحیه 1595 cm^{-1} خود را آشکار کرده است. در نمونه S3-Age نقطه حاصل از هر دو محور R_1 و R_2 فاصله گرفته است و از نمونه کاغذ اصلی در ارتفاع دورتر و بالاتری قرار دارد که به دلیل افزایش مقادیر لیگنین به نسبت مقادیر سلولز و ترکیبات آلی است. نمونه کاغذ اصلی S3 با توجه به نمودار گارسید بیشتر در محدوده پنبه و اندکی متمایل به کتان است، در حالی که این نمونه پس از پیرسازی از محدوده پنبه دورتر شده و در محدوده کتان قرار گرفته است. در نمونه D1-Age نقطه به دست آمده از نمودار R_1 بیشتر فاصله گرفته است اما به نمودار R_2 نزدیک‌تر است. این نشان می‌دهد که در پیرسازی میزان ترکیبات آلی به نسبت مقادیر لیگنین کمتر کاهش یافته‌اند. نمونه اصلی این کاغذ با کد D1 با توجه به نمودار گارسید در محدوده پنبه و کتان قرار می‌گیرد، در حالی که پس از پیرسازی در محدوده الیاف شاهدانه قرار گرفته است و نقش اسیدیته را در تغییر نقاط شناسایی الیاف با توجه به نمودار گارسید با خطا مواجه می‌کند.

نتایج طیف‌سنجی از آهار

برای بررسی تأثیرگذار بودن عامل خارجی آهار نشاسته



شکل ۱۱- مقایسه طیف‌سنجی FTIR_ATR از پایین به بالا: نمونه کاغذ بدون آهار (قرمز) و نمونه کاغذ تاریخی اصلی (آبی)

Figure 11. FTIR_ATR spectroscopy comparison arranged down to up: paper without sizing (red) and origin historical paper with sizing (blue)

روشنایی و افزایش زردشدگی در کاغذهای تاریخی را به دنبال دارد.

بحث

این تحقیق با هدف بررسی آهار و روند پیری و بررسی تأثیرات ناشی از آنها بر روی کاغذهای تاریخی انجام شده است. نتایج مطالعات و بررسی‌های آزمایشگاهی نشان می‌دهند که طیف‌سنجی تجزیه‌ای FTIR-ATR، طیف یکسانی را برای همه کاغذهای تاریخی خود رنگ با آهار نشاسته ظاهر کرده است و به لحاظ کیفی تفکیک این کاغذهای تاریخی را آنچنان که سایر مطالعات بیان کرده‌اند نشان نمی‌دهد؛ اما طبق نموداری که گارسید بر مبنای نسبت شدت لیگنین به سلولز و لیگنین به ترکیبات آلی برای هر نمونه کاغذ بیان کرده است، نقاط منحصربه‌فردی برای ۸ نمونه کاغذ تاریخی به دست می‌آید. یافته‌های آزمایشگاهی حاصل از پیرسازی تسریعی که هدف این پژوهش هستند، نشان دادند که میزان اسیدیت به با روند افزایش عمر و با افزایش لیگنین در کاغذهای تاریخی ظاهر می‌گردد بر روی این نقاط تأثیر داشته و آنها را جابجا می‌کند. همچنین آهار نیز عامل دیگری است که نقش بسزایی در تغییر داده‌های نمودار گارسید در شناسایی الیاف کاغذهای تاریخی دارد و نقاطی متفاوت را نشان می‌دهد.

از آنجاکه در این پژوهش جامعه آماری از میان کاغذهای تاریخی‌ای انتخاب شد که همگی دارای آهار همانندی از نشاسته باشند و کاغذهایی خود رنگ و بدون استفاده از رنگ‌های گیاهی باشند، اکنون می‌توان به سؤالات این پژوهش پاسخ داد. در روش طیف‌سنجی FTIR-ATR برای هر کاغذ تاریخی با مقادیر اسیدیت متفاوت، ترکیبات اصلی ساختاری سلولز، همی‌سلولز و لیگنین برای همه کاغذها در نواحی مشخص و یکسان ظاهر شد اما میزان کمی این ترکیبات برای هر کاغذ نقطه متفاوتی را به دست آورد که در تفکیک آنان مؤثر واقع شد. اگرچه این نقاط، محدوده‌ای از گیاهان را مشخص می‌کنند که گارسید از محاسبه شدت ترکیبات اصلی به دست آورده است اما دو عامل متغیر در این نمونه‌ها، میزان اسیدیت و آهار نشاسته هستند که منجر به عدم قطعیت شناسایی ماده گیاهی سازنده کاغذهای تاریخی با این روش دستگاهی می‌شوند. نتایج نشان می‌دهند که آهار نشاسته مورد استفاده بر سطح کاغذهای تاریخی موجب تغییر عدد موجی و شدت پیک‌های حاصل در طیف‌سنجی FTIR-ATR می‌شوند. همچنین میزان اسیدیت و روند پیر شدن کاغذهای تاریخی نیز بر روی شدت پیک در این روش طیف‌سنجی تأثیر گذاشته و نقاطی متفاوت از کاغذهای تاریخی اصلی را به دست می‌دهد که ناشی از افزایش مقدار لیگنین به ترکیبات سلولزی و آلی است و تغییرات رنگی و بصری با کاهش شدت

References

- Al-Biruni, Abu Rehan Muhammad bin A., 1996. Al-Jamahir Fi Al-Jawahir (362-440 AH). According to the research of Youssef Al-Hadi. Tehran: Scientific and Cultural Publications. (In Persian).
- Akyuz, T., Akyuz, S., Balci, K. and Gulec, A., 2017. Investigations of Historical Textiles from the Imperial Pavilion (Hunkar Kasri) of the New Mosque Eminonu-Istanbul (Turkey) by Multiple Analytical Techniques. Journal of Cultural Heritage 25:180-184.
- Birjundi, Abdul A., 2008. Knowledge of farming (twelve chapters on agriculture). Through the efforts of Iraj Afshar. Tehran: Written Heritage Research Center pub. (In Persian).
- Bloom, Jonathan M., 2001. Paper before print (The history and impact of paper in the islamic world). London: Yale Univ. Press of New Haven and London. <https://doi.org/10.1162/002219503322645899>
- Cocca, M., D'Arienzo, L. and D'Orazio, L., 2011. Effects of different artificial aging on structure and properties of Whatman paper samples. International Scholarly Research Network ISRN Materials Science 7-1. <https://doi.org/10.5402/2011/863083>
- Doyle Walter M., 2017. Principles and Applications of Fourier Transform Infrared (FTIR) Process Analysis and, Technical Note AN- (906) :1-24.
- Espejo, T., Duran, A., Lopez-Montes, A. and Blanc, R., 2010. Microscopic and spectroscopic techniques for the study of paper supports and textile used in the binding of hispano-arabic manuscripts from Al-Andalus: A transition model in the 15th century. Journal of Cultural Heritage 11(1): 50-58. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2009.01.007>

- Feller, Robert, L., 1994. Accelerated aging photochemical and thermal aspects, research in conservation, The Getty conservation institute, United States of America.
- Ferrer, N. and Sistach, M.C., 2007. FTIR technique use to study acidic paper manuscripts dating from the Thirteenth to the Sixteenth century from the Archive of the Crown of Aragon, The book and paper group annual 26: 21-25.
- Garside, P. and Wyeth, P., 2003. Identification of Cellulosic Fibres by FTIR Spectroscopy (Thread and single fiber analysis by attenuated total reflectance). Study in conservation 48: 275-269. <https://doi.org/10.1179/sic.2003.48.4.269>
- Garside, P. and Wyeth, P., 2004. Polarized-ATR-FTIR characterization of cellulosic fibers in relation to historic artifacts. 249-259. <https://doi.org/10.1515/rest.2004.249>
- Garside, P. and Wyeth, P., 2006. Identification of cellulosic fibres by FTIR Spectroscopy: Differentiation of flax and hemp by Polarized ATR FTIR. studeis in conservation, 51(3): 205-211. <https://doi.org/10.1179/sic.2006.51.3.205>
- Graminski, E.L., Parks, E.J. and Toth, E.E., 1978. The effects of temperature and moisture on the accelerated aging of paper. Summary of a Report Prepared for National Archives and Records Service 2: 175-178. <https://doi.org/10.6028/nbs.ir.78-1443>
- Gorassini, A., Calvini, P. and Baldin, A., 2008. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis of historic paper documents as a preliminary step for chemo-metrical analysis. Multivariate Analysis and Chemometry Applied to Environment and Cultural Heritage, Ventotene Island, Italy, Europe, 1-4 June.
- ISO 5630-3 International standard.1996. Paper and board - Accelerated ageing - Part 3: Moist heat treatment at 80 °C and 65 % relative humidity, Second edition. <https://doi.org/10.3403/00171793u>
- Karabacek, Joseph V., 1991. Arab paper. London.
- Kostadinovska, M., Spirovska, Z. J. and Taylor, T., 2016. A procedure for identifying cellulose fibers in paper artifacts Differentiating between flax, hemp and cotton. The 4th International Virtual Conference on Advanced Scientific Results (10): 162-156. <https://doi.org/10.18638/scieconf.2016.4.1.335>
- Lee, K. and Inaba, M., 2017. Accelerated Ageing Test of Naturally Aged Paper (Part IV)-Effect of Humidity, Amount of Oxygen and of Organic Acids on the Degradation of Paper in Sealed Tube Method. Japan TAPPI Journal 71 (10): 1204-1214. <https://doi.org/10.2524/jtappij.71.1204>
- Loveday, H., 2001. Islamic paper: A study of the ancient craft. London.
- National Standard of Iran 4706., 1999. The method of accelerating aging of paper and cardboard at a temperature of 80 °C and a relative humidity of 65 %. Tehran: Iranian Institute of Standards and Industrial Research, 48-1. (In Persian).
- National Standard of Iran 3568-1., 2020. Paper, cardboard and paper pulp - pH determination of the extracted solution- Part 1: Extracted with cold water. Tehran: Iranian Institute of Standards and Industrial Research, 48-1. (In Persian).
- Odegard, N., Scott C. and Zimmt, W.S., 2005. Material characterization tests for objects of art and archaeology. Archetype Publications. London.
- Omenna, E.Ch. and Ailenokhuoria, B.V., 2017. FTIR Characterisation and chemo-mechanical distinction of retted kenaf fibers. Sustainability, Agri, Food and Environmental Research 5(4): 81-66. <https://doi.org/10.7770/safer-v5n4-art1311>
- Peets, P., Kaupmees K., Vahur S. and Leito I., 2019. Reflectance FT-IR spectroscopy as a viable option for textile fiber identification, Heritage Science 7(93): 2-10. <https://doi.org/10.1186/s40494-019-0337-z>
- Pfäffli, Sisko M., 1995. Fiber atlas identification of papermaking fibers. College of Environmental Science and Forestry Syracuse, New York.
- Porter, Y., 2010. Painters, paintings and book: an essay on Idno- Persian technical literature, 12-19th Centuries. Tr. Rajabi Z. Tehran: Matn works of art pub. (In Persian). <https://doi.org/10.4324/9781003082217>
- Seves, A. M., Sora, S., Testa, G., Bonfatti, A.M., Rossi, E. and Seves, A., 2000. Eeffect of thermal accelerated aging on the properties of model canvas paintings, Journal of cultural heritage 1: 315-322. [https://doi.org/10.1016/s1296-2074\(00\)01078-5](https://doi.org/10.1016/s1296-2074(00)01078-5)
- Shahani, C., 1995. Accelerated aging of paper: Can it really foretell the permanence of paper, proceedings from the ASTM/ISR workshop on the effects of aging on printing and writing papers. Philadelphia, Preservation Research and Testing Office Library of Congress, Washington, D.C.
- Shi, J. and Li, T., 2013. Technical investigation of 15th and 19th century Chinese paper currencies: Fiber use and pigment identification. Journal of Raman spectroscopy 892- 898. <https://doi.org/10.1002/jrs.4297>
- Stuart, Barbara H., 2007. Analytical Techniques in Materials Conservation.
- Titok, V., Leontiev, V., Yurenkova, S., Nikitinskaya, T., Barannikova, T. and Khotyleva, L., 2010. Infrared Spectroscopy of fiber Flax. Journal of Natural Fibers (7):61-69. <https://doi.org/10.1080/15440470903579275>

-Todorciuc, T., Capraru, A. M., Kratochvilova, I. and Popa, V. I., 2009. Characterization of Non-Wood Lignin and its Hydroxymethylated Derivatives by

Spectroscopy and Self- Assembling Investigations. Journal of Cellulose Chemistry and Technology 43(9-10): 399-408.