

بررسی تأثیرات قارچ کش تیوفانات متیل بر ویژگی های بصری و ساختاری کاغذ

محبوب عبدالعلی زاده^{۱*}، دکتر مهرناز آزادی بویاغچی^۲ و دکتر محسن محمدی آچاچلویی^۳

۱- نویسنده مسئول، کارشناس ارشد مرمت اشیای فرهنگی و تاریخی، تبریز mahboob9067@yahoo.com

۲- استادیار، عضو هیئت علمی مرمت اشیای فرهنگی و تاریخی، دانشگاه هنر اصفهان

۳- استادیار، عضو هیئت علمی مرمت اشیای فرهنگی و تاریخی، دانشگاه هنر اصفهان

تاریخ دریافت: دی ۱۳۹۵ تاریخ پذیرش: اردیبهشت ۱۳۹۶

چکیده

اکثر روش های قارچ زدایی که برای پیشگیری یا توقف زوال بیولوژیکی کاغذهای تاریخی استفاده می شوند، ابتدا در دیگر زمینه های علمی و صنعتی مورد استفاده قرار گرفته اند. از این رو همواره علوم دیگر نقش مهمی در رفع مشکلات موجود در آفت زدایی آثار، علی الخصوص آثار کاغذی داشته است. به همین دلیل قارچ کش تیوفانات متیل که از پرکاربردترین و مهم ترین مواد در کشاورزی است و بر طیف وسیعی از آفات بیولوژیکی مورد استفاده قرار می گیرد، جهت استفاده آن در حفاظت و مرمت آثار کاغذی مورد ارزیابی قرار گرفت. بر این اساس هدف اصلی این پژوهش، بررسی تأثیرات ساختاری و بصری کاغذ بعد از درمان با ماده ی تیوفانات متیل است. روش تجربی (آزمایشگاهی) و مطالعه کتابخانه ای در این پژوهش به کار گرفته شده است. بررسی طیف های ATR-FTIR بدست آمده از نمونه ها، نشان داد که به کارگیری تیوفانات متیل به روش اسپری بر کاغذ فیلتر، باعث تخریب ساختار کاغذ نمی شود. این ماده بر ویژگی های بصری کاغذ تغییر شدیدی نداشته و بر pH کاغذها در فرایند مطالعات تأثیر جدی ایجاد نکرد. مقاومت کششی نیز در کاغذهای تیمار شده کاهش را نشان نداد. این امر نشان دهنده عدم تأثیر تخریبی تیوفانات متیل بر کاغذ است که گویای قابلیت های آن جهت استفاده در حفاظت کاغذ است.

واژه های کلیدی: کاغذ، قارچ کش، تیوفانات متیل، تأثیر جانبی، پیرسازی، تغییرات ساختاری، حفاظت و مرمت

مقدمه

جهت مقابله با عوامل بیولوژیکی توسط مرمتگران مورد آزمون قرار گرفته اند. هر یک از این روش ها دارای محدودیت ها و معایب یا مزایای خاص خود هستند. اکثر روش های قارچ زدایی که برای پیشگیری یا توقف زوال بیولوژیکی به وسیله ی قارچ ها استفاده می شوند، ابتدا در دیگر زمینه های علمی و صنعتی مورد استفاده قرار گرفته اند که می توان به حفاظت مواد، کشاورزی و پزشکی اشاره نمود. روش های فیزیکی و شیمیایی در قارچ زدایی آثار تاریخی

آرشیوها معمولاً مکانی مساعد برای رشد میکروارگانیسم ها هستند چرا که گروهی از مواد آلی مانند کاغذ، چرم، آهار و ... در آن وجود دارد (Reis-Menezes, 2011). همواره یکی از دغدغه های مهم مرمتگران آثار تاریخی یافتن روشی مناسب جهت کنترل آفات موجود در آرشیوها است. یکی از مهم ترین نوع فساد کاغذ، فساد بیولوژیکی است که بر این اساس مواد و روش های مختلفی

تأثیرات چند قارچ‌کش تجاری بانام‌های اکونازول، ارتوفنیل فنل، ایمازلیل؛ و تیابندازول بر روی کاغذ انجام دادند، از بین این مواد، هیچ‌کدام به‌اندازه‌ی تیابندازول در قارچ زدایی خوب عمل نکرد. Fabbri و همکاران (۱۹۹۷)، تأثیرات ضد قارچی مواد آنتی‌بیوتیک، ضد قارچ‌های آزولی و بازدارنده‌های سنتزی کیتین را مورد بررسی قرار دادند. با توجه به نتیجه‌ی حاصل‌شده، بیشترین اثربخشی مربوط به گروه ضد قارچ آزولی. استفاده از داروهای هومیوپاتیک به‌عنوان عامل ضد قارچ در حفاظت کتاب و مواد کاغذی، تحقیق جدیدی است که برای اولین بار توانسته نقش و توانمندی داروهای هومیو را در حفاظت کاغذ در برابر قارچ‌ها بررسی نماید. شش نوع داروی هومیو با توانایی مختلف مورد آزمایش قرار داده شد که از بین آن‌ها دو نوع دارو بانام‌های Sulphur Iodatum (1M) و 1000 و Petroleum 30 تأثیر بیشتری را نشان دادند. این داروها بی‌خطر بوده و اثرات زیان‌آور در کتاب ایجاد نمی‌کند (Garg., 1995).

ماده‌ای که در این پژوهش بررسی گردید تیوفانات متیل نام دارد. این ماده به‌صورت بلورهای بی‌رنگ است (استاندارد ملی ایران به شماره‌ی ۱۸۴۴۳ ISIRI) و معمولاً به حالت پودر یا غبار بکار می‌رود. تیوفانات متیل (Thiophanate methyl) با نام تجاری توپسین ام (Topsin M) و از گروه قارچ‌کش‌های بنزیمیدازول است که جزو قوی‌ترین مواد قارچ‌کش به ثبت رسیده است (Gisi et al., 2005) فرمول شیمیایی آن $C_{12}H_{14}N_4O_4S_2$ است که قابلیت حل شدن در استون، سیکلوهگزانون، متانول، استونیتریل و اتیل استات را دارد (Krieger, 2010). قارچ‌کش تیوفانات متیل از سال ۱۹۶۰ به‌عنوان ماده‌ی قارچ‌کش در قارچ زدایی مورد استفاده قرار گرفت (Hirschfeld et al., 2010). بر اساس دسته‌بندی سازمان بهداشت جهانی^۱ تیوفانات متیل دارای کلاس خطر U (در صورت استفاده در شرایط معمولی، سمیت حاد ندارد) و بر اساس دسته‌بندی آژانس حفاظت از محیط‌زیست^۲ در کلاس IV قرار گرفته است (استاندارد ملی ایران به شماره‌ی

استفاده می‌شود؛ اما روش‌های فیزیکی برای مدت زیاد دوام نمی‌آورند. چراکه اثر فوری داشته و از خود پسماندی در اثر باقی‌نمی‌گذارند (Sequeira et al., 2012) و نسبت به روش‌های فیزیکی در مدت‌زمان بیشتری می‌تواند کاغذ را از گزند قارچ‌های مخرب مصون بدارد. از مهم‌ترین ویژگی‌های یک ماده‌ی قارچ‌کش توانایی از بین بردن تمامی میکروارگانیسم‌ها و عدم آسیب‌رسانی به مواد کتابخانه‌ای است (Velikova et al., 2011). روش‌های مختلف فیزیکی و شیمیایی، امروزه از جمله روش‌های متداول در کنترل میکروارگانیسم‌های موجود بر روی آثار تاریخی است (Sequeira et al., 2012). Roman و همکاران (۲۰۱۳)، به نقش مهم آفت‌کش‌ها اشاره کرده و به شرح آفت‌کش‌های مهم در مرمت و حفاظت آثار کاغذی پرداخته و همچنین نقش این مواد را در امر مرمت و حفاظت پررنگ دانسته‌اند. به‌طوری‌که شاید بتوان گفت، بیش از ۵۰ نوع ترکیبات شیمیایی از گروه‌های مختلف تا قبل از سال ۱۹۹۰ در حوزه‌ی حفاظت کتاب تست‌شده است (Velikova et al., 2011) Michaelsen و همکاران (۲۰۱۲) در مطالعه‌ی خود به سه روش درمانی فریز، اشعه‌ی گاما و بخار اکسید اتیلن در قارچ زدایی آثار کاغذی پرداخته است. Bacilkova (۲۰۰۶) تأثیر چگونگی استفاده از چند الکل از جمله بوتانول، ایزوپروپانول و اتانول بر روی چند نوع قارچ و مواد کاغذی را بررسی کرد. Adelantado و همکاران (۲۰۰۵) تأثیر دو نوع قارچ‌کش تجاری که به‌عنوان ماده‌ی ضد قارچ ثبت و شناخته‌شده‌اند و ترکیب ۳۰ به ۷۰ آب و الکل بر رشد قارچ‌های اسپریلوس نیجر و پنسیلیوم روجولسو را مطالعه کردند. Bacilkova (۲۰۰۶) در مبحث مبارزه با قارچ، بر افزایش اثربخشی الکل‌ها با افزایش طول زنجیره اشاره داشته؛ و بر اساس مطالعه‌ی ایشان، ترکیب آب و الکل، اثربخش‌تر از الکل خالی است. Weaver-Meyers و همکاران (۱۹۹۸) دی‌اکسید کلرین را بررسی کردند. نتایج به‌کارگیری دی‌اکسید کلرین به حالت گاز، در کنترل حملات قارچی آثار کاغذی، نشانگر پایین بودن خطرات کاربرد این ماده در درازمدت است. Rakotonirainy و همکاران (۱۹۹۹) مطالعه‌ای در رابطه با

۱۸۴۴۳ ISIRI). این ماده از طریق رشد ساختارهای میکروسکوپی لوله مانند^۱ مضر در سلول‌های قارچی عمل کرده و در نتیجه از تقسیم سلولی صحیح جلوگیری می‌کند (Nauha et al., 2009).

$$\Delta E = \sqrt{[(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]}$$

با توجه به کارایی ذکر شده به نظر می‌رسد تیوفانات متیل پتانسیل خوبی برای استفاده در مرمت آثار کاغذی داشته باشد. همان‌طور که پیش‌تر اشاره گردید، تأثیر قارچ‌کشی آن پیش‌ازین، مورد مطالعه قرار گرفته و تأیید شده است؛ ولی تأثیر آن بر ساختار کاغذ از نظر ساختاری و بصری مورد مطالعه و بررسی قرار نگرفته است. از آنجایی که آثار تاریخی آر اهمیت و حساسیت فوق‌العاده‌ای برخوردارند و ویژگی‌های ساختاری و خصوصاً ویژگی‌های بصری در حفاظت آثار تاریخی و به‌خصوص آثار کاغذی بسیار با اهمیت هستند، به همین دلیل لازم است این ماده جهت استفاده در حفاظت و مرمت آثار کاغذی، از این نظر مورد ارزیابی قرار گیرد؛ زیرا موادی که موجب تغییر خصوصیات ساختاری و بصری آثار تاریخی واقع شوند، هیچ جایگاه و کاربردی در امر حفاظت و مرمت آن‌ها نخواهد داشت. این پژوهش بر این است تا گامی در راستای مرتفع‌سازی مشکلات مهم و دشوار در زمینه‌ی مبارزه با آفات بیولوژیکی آثار ارزشمند تاریخی بردارد.

مواد و روش‌ها

در این پژوهش، مطالعات به صورت آزمایشگاهی و به روش نمونه‌سازی انجام گرفت. نمونه‌ها در چند مرحله و متناسب با هدف پژوهش تهیه گردیدند. بررسی تغییرات بصری و ساختاری کاغذ بر اساس نمونه‌های کاغذی با استفاده از کاغذ فیلتر M&N ساخت شرکت مونکتل آلمان و طبق اصول ارائه شده در استانداردهای ISIRI (استاندارد ملی ایران) به شماره‌ی ۳-۱۴۴۷۱ و ISIRI

(استاندارد ملی ایران) به شماره‌ی ۴۷۰۶ آماده‌شده و نتایج مورد ارزیابی و تحلیل قرار داده شد.

تیمار نمونه‌ها

قارچ‌کش تیوفانات متیل از شرکت ملی شیمی کشاورز قزوین تهیه گردید. با توجه به حلال‌های توصیه‌شده برای تیوفانات متیل، جهت تهیه‌ی محلول قارچ‌کش از متانول ساخت شرکت مرک^۲ آلمان استفاده شد. محلول‌ها در غلظت‌های مختلف، متناسب با آزمون‌های موردنظر تهیه گردید. محلول تیوفانات متیل در متانول، در زیر هود بر روی کاغذها اسپری شد. همان‌گونه که قبلاً اشاره گردید، تیوفانات متیل یکی از قدرتمندترین ماده در زمینه‌ی مبارزه با قارچ محسوب می‌گردد و در غلظت‌های پایین تأثیرگذاری آن بر روی قارچ به اثبات رسیده است. کمترین غلظت مؤثری که بر قارچ اسپریلوس نیجر، کلادوسپوریوم کوکومرینیوم، پنیسیلیوم ایتالیسیوم و بوتریتریس سینرا به کار برده شده، به ترتیب شامل ۲۰، ۲، ۵/۰ و ۰/۲ ppm است (Van der Kerk, 1973)؛ که نشانگر قدرت بسیار بالای این ماده است. باین حال دیگر غلظت‌ها نیز در این مطالعه مورد ارزیابی قرار گرفت تا تأثیرات افزایش غلظت قارچ‌کش تیوفانات متیل بر کاغذ مورد ارزیابی قرار گیرد. براین اساس غلظت‌های تعیین‌شده جهت تیمار کاغذ، شامل ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm بود. نمونه‌ها بعد از خشک شدن، در پاکت‌های استریل نگهداری شدند.

پیرسازی تسریعی

کاغذهای تهیه‌شده، طبق استاندارد ISIRI (استاندارد ملی ایران) به شماره‌ی ۴۷۰۶ به مدت ۱۴۴ و ۲۸۸ ساعت داخل محفظه‌ی پیرسازی جهت پیرسازی انتقال داده شدند. طبق استاندارد ذکر شده، عملیات پیرسازی نمونه‌ها در دمای ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و رطوبت ۶۵ درصد در سه مرحله انجام گرفت. در مرحله‌ی اول، قطعه‌های کاغذی برش داده‌شده، بدون تیمار تحت شرایط پیرسازی قرار داده شدند. در مرحله‌ی دوم،

جهت بررسی تغییرات در فرایند آزمایش‌های صورت گرفته بر روی کاغذ از دستگاه FTIR Spectrometer مدل Nicolet Nexus 670 ساخت شرکت Thermo Nicolet آمریکا، همراه با ابزار ثبت طیف انعکاسی (ATR)، متصل به نرم‌افزار OMNIC استفاده گردید. لازم به ذکر است که تمامی نمونه‌ها در شرایط یکسان قرار داشتند. طیف نمونه‌ها در محدوده $4000-600\text{ cm}^{-1}$ با تفکیک‌پذیری 4 cm^{-1} ثبت گردید. قبل از هر آنالیز، دستگاه با طیف هوا به‌عنوان زمینه، کالیبره می‌شد.

بررسی تغییرات pH کاغذ

روش اجرای آزمون طبق اصول ذکرشده در استاندارد ISIRI (استاندارد ملی ایران) به شماره استاندارد ۳۵۶۸-۱ انجام گردید. طبق این دستورالعمل pH نمونه‌ها در آب مقطر و در دمای ۲۳ درجه‌ی سانتی‌گراد اندازه‌گیری شد. pH نمونه‌های تیمار شده و تیمار نشده و همچنین نمونه‌های پیرسازی شده، هرکدام با ۴ تکرار انجام گرفت و سپس میانگین آن‌ها محاسبه و با همدیگر مقایسه گردید.

نتایج

رنگ سنجی

در (شکل ۱) تغییرات L (روشنایی-تیرگی) نمونه‌های مختلف در مقایسه با نمونه‌ی شاهد (blank) نشان داده شده است. همان‌طور که در نمودار مشاهده می‌شود، نمونه‌های T (تیمار شده) نسبت به نمونه‌ی بدون تیمار (blank)، تغییری را نشان نمی‌دهد. با افزایش غلظت ماده‌ی قارچ‌کش، میزان روشنایی کاغذ تقریباً ثابت مانده است. پیرسازی کاغذ به مدت ۱۴۴ و ۲۸۸ ساعت مقدار جزئی کاهش در روشنایی کاغذ را در بر داشته است (A-6 و A-12). نمونه‌های تیمار شده بعد از پیرسازی تسریعی (TA-6 و TA-12) در مقایسه با نمونه‌ی پیرسازی شده‌ی بدون تیمار (A-6 و A-12) نتیجه‌ی مشابهی دارند. تیمار نمونه‌ی پیرسازی شده (AT) نیز تغییری در کاهش یا افزایش روشنایی سطح کاغذ نداشت. بسیاری از محصولات فرایند پیرسازی کاغذ مانند

نمونه‌های تیمار شده با غلظت‌های (۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm) قارچ‌کش تیوفانات متیل در متانول؛ و در مرحله‌ی سوم نیز بخشی از نمونه‌های مرحله‌ی اول با سه غلظت ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm تیمار شده و مجدداً تحت شرایط پیرسازی قرار گرفتند. نمونه‌ها پس از طی فرایند پیرسازی تسریعی، برای انجام آزمون‌های مقاومت کششی، نورسنجی، تعیین pH، بررسی‌های ساختاری توسط طیف‌سنجی مادون قرمز، آماده شدند.

تعیین مقاومت کششی

طبق استاندارد ISIRI (استاندارد ملی ایران) به شماره‌ی ۱۴۴۷۱-۳، نمونه‌ها در ابعاد $15 \times 1/5$ سانتی‌متر در جهت طولی (MD) به تعداد ۵ عدد از هر نمونه برای هر آزمون تهیه گردید و طبق اصول ذکرشده در همین شماره استاندارد، آزمون مقاومت کششی برای نمونه‌های کاغذی با استفاده از دستگاه مقاومت کششی مدل Instron 5566 ساخت کشور آمریکا اجرا شد. با توجه به استاندارد فوق‌الذکر سرعت دور شدن گیره‌ها را باید به میزان (10 ± 10) میلی‌متر بر دقیقه تنظیم نمود. نمونه‌های کاغذ را در بین دو فک دستگاه (فاصله‌ی دو فک از همدیگر $10 \pm$ میلی‌متر است) با دقت کافی و با رعایت اصول گفته‌شده در استاندارد، قرار داده و آزمون برای هر نمونه اجرا شد.

بررسی تغییرات بصری

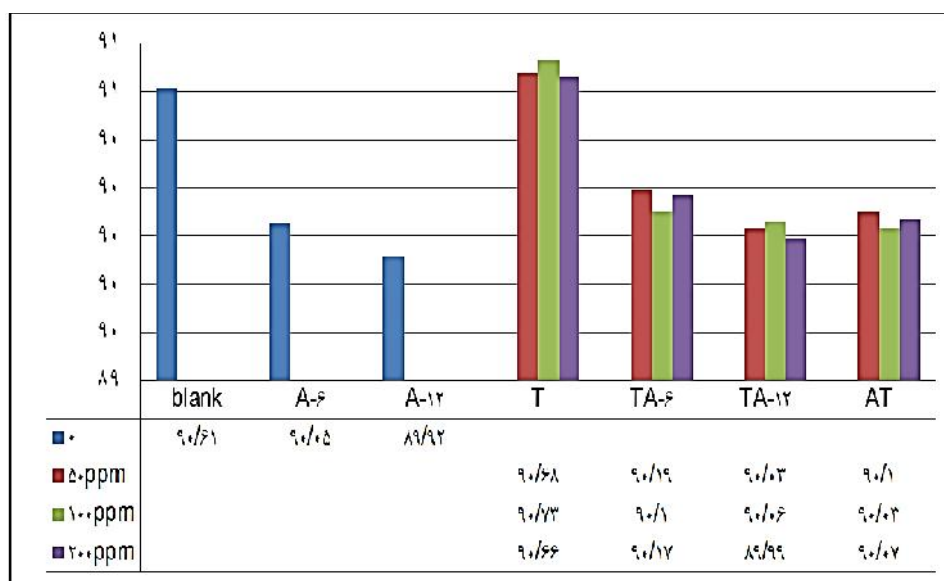
رنگ‌سنجی نمونه‌ها روشی جهت تعیین میزان تغییرات رنگ ایجاد شده در فرایند مطالعات است. جهت رنگ‌سنجی نمونه‌ها از روش CIELAB استفاده گردید. با به‌کارگیری دستگاه رنگ‌سنج ساخت شرکت Salutron آلمان مدل Colortector Alpha سطح نمونه‌های کاغذ در ۶ نقطه‌ی مختلف بررسی شد. اعداد به‌دست آمده برای فاکتورهای L^*a^*b ثبت شده و سپس میانگین آن‌ها محاسبه شده و به غیر از پارامترهای ذکر شده، میانگین کل تغییرات رنگی ایجاد شده برحسب E به روشی که در زیر آمده، محاسبه گردید.

بررسی تغییرات ساختاری

بعد از پیرسازی تسریعی نمونه‌های تیمار شده (TA) نیز، تغییر شدیدی مشاهده نگردید. با افزایش مدت زمان پیرسازی از ۱۴۴ ساعت (TA-6) به ۲۸۸ ساعت (TA-12) قرمزی سطح کاغذهای حاوی قارچ‌کش نیز افزایش پیدا کرده است این مقدار افزایش مربوط به پیرسازی کاغذ است چراکه تغییرات نمونه‌های تیمار شده و سپس پیرسازی شده با نمونه‌های پیرسازی شده‌ی بدون تیمار مشابه است. تیمار نمونه‌های پیرسازی شده (AT) نیز باعث ایجاد تغییرات نشده است. نتایج به دست آمده بیانگر آن است که با پیرسازی کاغذ، مقداری به قرمزی آن افزوده می‌شود. تیمار با هر سه غلظت ماده‌ی قارچ‌کش تیوفانات متیل، تأثیری بر قرمزی نمونه‌ها چه قبل از پیرسازی و چه بعد از پیرسازی ندارد. افزایش غلظت ماده‌ی تیوفانات نیز تأثیری بر تغییرات قرمزی نمونه‌ها نداشت.

محصولات اکسیداسیون باعث تیرگی کاغذ می‌شوند. با کهنه‌تر شدن کاغذ تغییرات رنگ و تیرگی آن افزایش پیدا می‌کند (Holik, 2006) زرد شدن مواد کاغذی و نیز کاهش روشنایی آن در پیرسازی، در نتیجه‌ی تجزیه‌ی کاغذ در اثر پیرسازی تسریعی اتفاق می‌افتد. به طوری که پیرسازی باعث اکسیداسیون سلولز و تشکیل کروموفورهای کربونیل می‌شود (Havlinova et al., 2002). نتایج نشان می‌دهد که فرایند پیرسازی باعث کاهش L و در واقع باعث تیرگی کاغذ شده است اما تیمار با تیوفانات متیل در هر سه غلظت مورد نظر، قبل و بعد از پیرسازی تسریعی، تغییر جدی در روشنایی کاغذ ایجاد نکرده است.

در رنگ‌سنجی، تغییرات a (سبز تا قرمز) هر چه مثبت‌تر شود یعنی نمونه قرمز شده و اگر منفی‌تر شود بدین معنی است که رنگ نمونه به سبز تمایل دارد. نتایج نشان داد که تیمار کاغذ با سه غلظت ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm باعث تغییر شدید فاکتور a نگردید (شکل ۲).



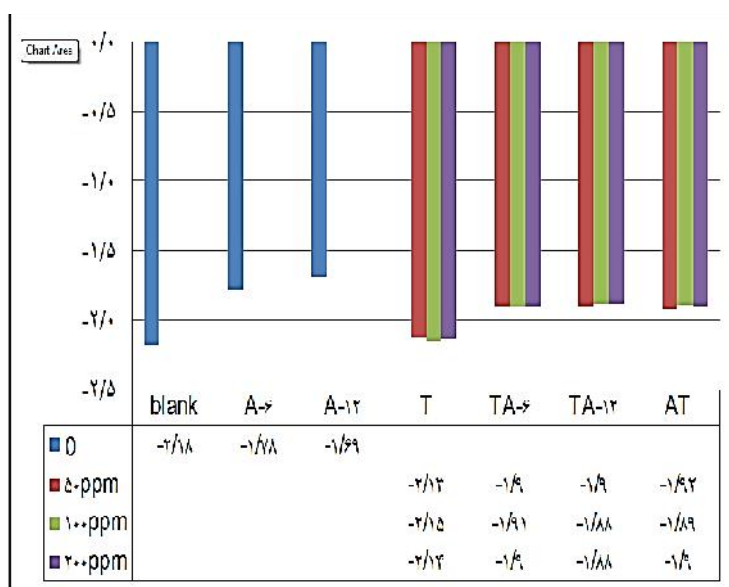
شکل ۱- تغییرات فاکتور L در رنگ‌سنجی نمونه‌ها

بر نداشته است. پیر شدن کاغذ با زردی و شکنندگی آن همراه است. با تداوم کهنگی کاغذ، زرد شدگی شدیدی در آن قابل مشاهده است (Holik, 2006) که مهم‌ترین دلیل آن اکسیداسیون سلولز و تشکیل گروه‌های کروموفور که باعث

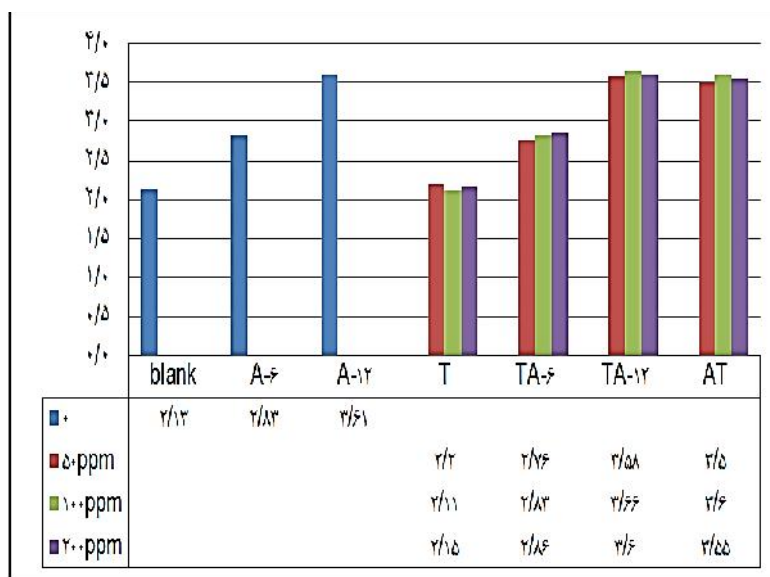
تغییرات b (زرد تا آبی) در تمامی نمونه‌ها به غیر از نمونه‌های تیمار شده (T) سیر صعودی را نشان می‌دهد (شکل ۳). نمونه‌ی T نسبت به شاهد (blank) تغییری نشان نداده و افزایش غلظت ماده‌ی تیمار نیز تغییری در زرد شدگی کاغذ در

پیرسازی شده و سپس با سه غلظت ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm تیمار شده نیز قابل مشاهده است. تغییرات کلی رنگ بر اساس E در نمونه‌ها، نشان داد که پیرسازی کاغذ، تغییر زیادی در تغییرات کلی رنگ کاغذ ایجاد می‌کند. به طوری که این تغییرات در نمونه‌ی پیرسازی شده به مدت ۲۸۸ ساعت (A-12/blank) در مقایسه با نمونه‌ی پیرسازی شده به مدت ۱۴۴ ساعت (A-6/blank)، افزایش داشته است (شکل ۴).

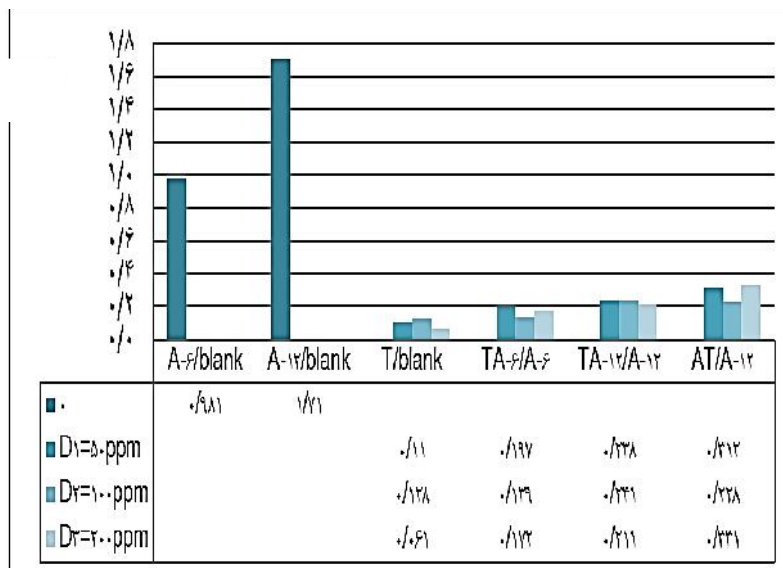
تغییر رنگ به خصوص زرد شدگی کاغذ است (Havlinova *et al.*, 2002). نمونه‌های پیرسازی شده دچار زرد شدگی شده و با افزایش مدت زمان پیرسازی، زرد شدگی سطح نمونه‌ها نیز افزایش پیدا کرده است (A-6 و A-12). آنچه از (شکل ۳) می‌توان نتیجه گرفت، عدم زرد شدگی کاغذ با تیمار قارچ‌کش تیوفانات متیل است. به طوری که نمونه‌های تیمار شده قبل و بعد از پیرسازی نقشی در زرد شدگی کاغذ نداشته است. این امر در نمونه‌ی (AT) که در این نمونه ابتدا کاغذ به مدت ۲۸۸ ساعت



شکل ۲- تغییرات فاکتور **a** در رنگ سنجی نمونه‌ها



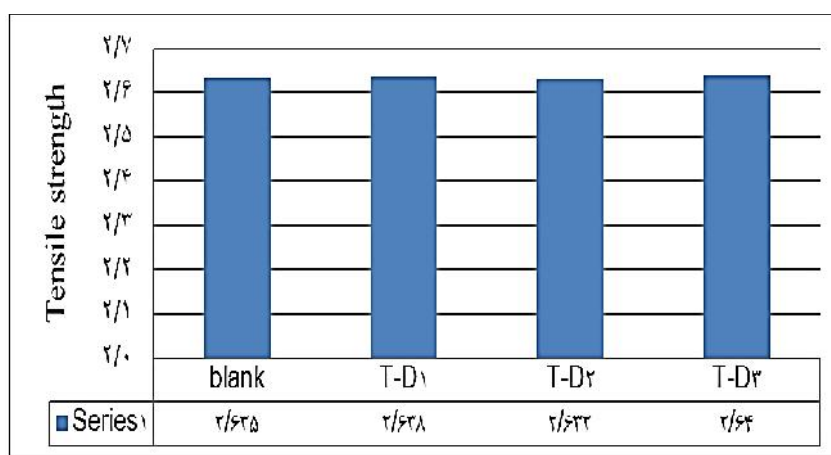
شکل ۳- تغییرات فاکتور b در رنگ سنجی نمونه‌ها



شکل ۴- تغییرات کلی رنگ نمونه‌ها بر اساس E

۲۰۰ ppm از ماده‌ی تیوفانات متیل، در دو مدت زمان ۱۴۴ و ۲۸۸ ساعت (TA-6/A-6 و TA-12/A-12) تغییر شدیدی در E رخ نداده است. تیمار کاغذهای پیرسازی شده (AT/A-12) نیز افزایش شدیدی مبنی بر آسیب جدی نگردیده است (شکل ۴).

تغییرات کلی در نمونه‌های تیمار شده، بسیار جزئی بوده و قابل ملاحظه نیست. افزایش غلظت قارچ‌کش نیز نقشی در تغییرات کلی رنگ نداشته است. به طوری که هر سه غلظت ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm تقریباً به یک اندازه تغییر داشته‌اند. با پیرسازی کاغذهای تیمار شده با سه غلظت ۵۰، ۱۰۰ و



شکل ۵- مقاومت کششی نمونه‌های تیمار شده و شاهد (برحسب KN/m)

نشان نمی‌دهد. نمونه‌های تیمار شده‌ای که در مدت زمان بیشتری (۲۸۸ ساعت) تحت شرایط پیرسازی قرار گرفته‌اند، مقاومت کششی آن‌ها کاهشی نسبت به نمونه‌ی شاهد پیرسازی در مدت زمان ۲۸۸ ساعت نداشته و هر سه غلظت مورد مطالعه نتایج مشابهی را در مقاومت کششی کاغذ ارائه می‌دهند. این نتایج نشان می‌دهند که تیوفانات متیل عاملی بر کاهش استحکام کاغذ نبوده و تأثیر منفی بر ویژگی بسیار مهم مقاومت به کشش در کاغذهای تیمار شده ایجاد نمی‌کند. نتایج گویای آن است که تحت شرایط پیرسازی تسریعی، تیوفانات متیل نقشی در افزایش تخریب کاغذ نداشته است.

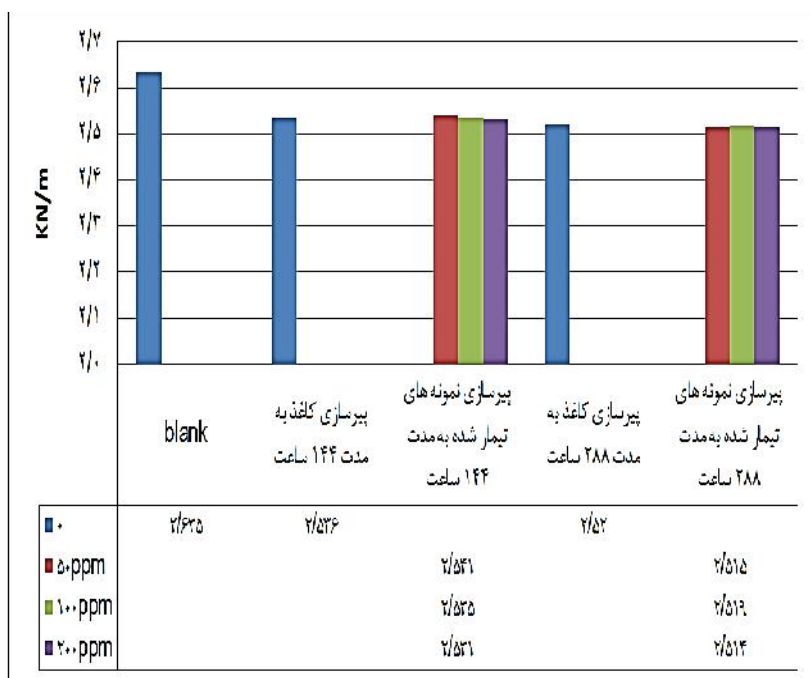
طیف‌سنجی

در طیف FTIR، نمونه‌ی کاغذ شاهد که در (شکل ۷) مشاهده می‌گردد، پیک‌های شاخص سلولز را می‌توان در ناحیه‌ی $1500-850\text{ cm}^{-1}$ که ناحیه‌ی اثر انگشت شناخته می‌شود، مشاهده کرد (Hajji, 2015). نوار جذبی موجود در ناحیه‌ی 3332 cm^{-1} ، مربوط به ارتعاش کششی OH است که می‌تواند اطلاعات صحیحی در رابطه با باندهای هیدروژنی فراهم آورد (Ciolacu, 2011).

تعیین مقاومت کششی

تغییرات مقاومت کششی نمونه‌ها در فرایند آزمایش‌ها بسیار حائز اهمیت است زیرا در ارزیابی کلی و در رسیدن به نتیجه جزو موارد اساسی به شمار می‌رود. تیمار کاغذ با تیوفانات متیل در مقاومت کششی کاغذها هیچ تغییری نشان نداد (شکل ۵). افزایش غلظت قارچ‌کش نیز بر مقاومت کششی کاغذ تأثیرگذار نبود. مقاومت کششی جهت طولی الیاف در نمونه‌های پیرسازی شده با دما و رطوبت در دو مدت زمان ۲۸۸ و ۱۴۴ ساعت، نشان داد که با اعمال پیرسازی تسریعی، مقاومت کششی کاغذ کاهش پیدا می‌کند (شکل ۶). کاهش مقاومت کششی کاغذهای پیرسازی شده، در واقع بیانگر ایجاد تخریب در کاغذ بعد از قرارگیری در شرایط پیرسازی تسریعی بوده که در نهایت منجر به کاهش استحکام کاغذ گردید؛ اما عدم کاهش مقاومت کششی در کاغذهای تیمار شده، نشانگر عدم نقش تخریبی تیوفانات متیل بر کاغذ است.

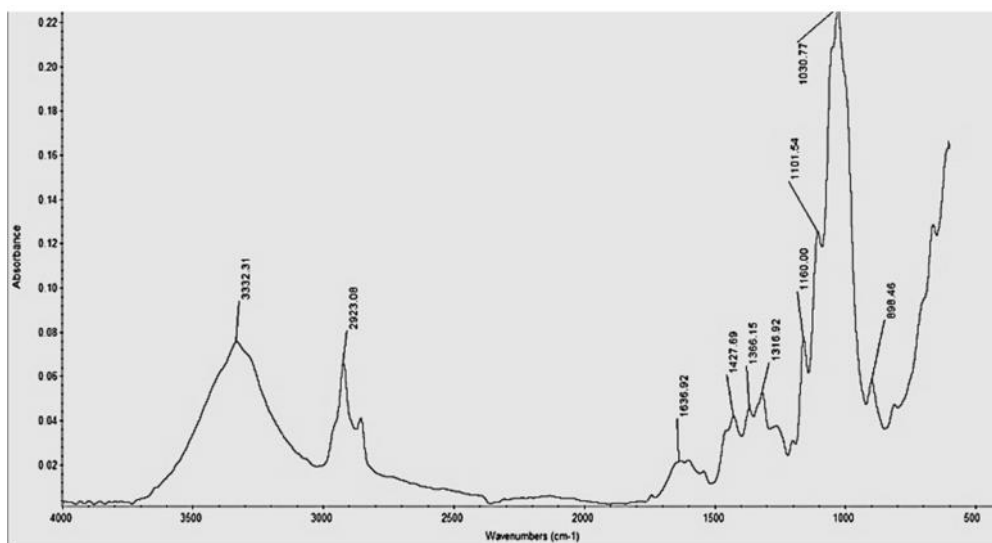
کاغذهای حاوی تیوفانات متیل، بعد از قرارگیری در شرایط پیرسازی تسریعی، در استحکام کاغذها نقشی نداشتند. با توجه به (شکل ۶)، پیرسازی این نمونه‌ها به مدت ۱۴۴ ساعت در مقایسه با کاغذ پیرسازی شده در همین مدت زمان تغییری



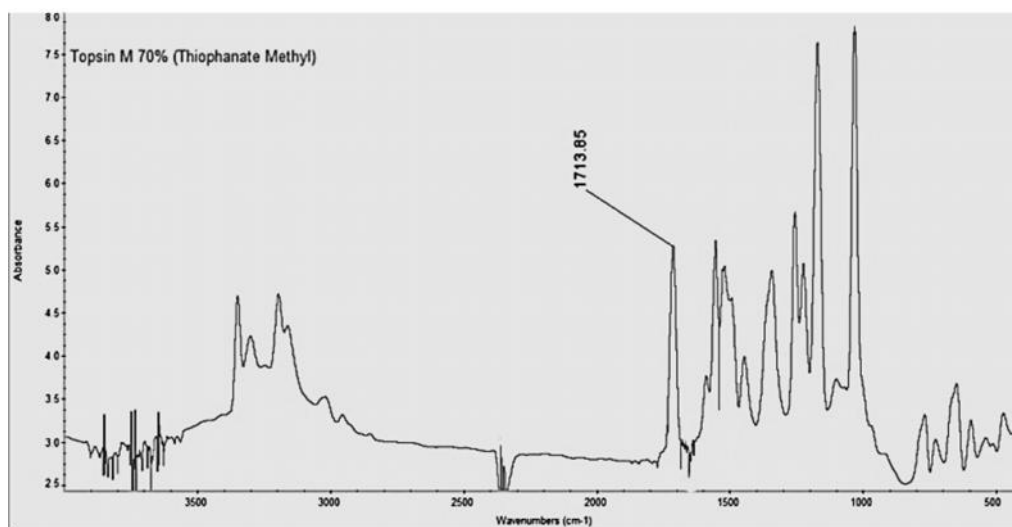
شکل ۶- مقاومت کششی نمونه های پیرسازی شده (برحسب KN/m)sh

کششی پیوند اتری C-O مشاهده می گردد (Miraki and shakeri, 2012). نوار جذبی 898 cm^{-1} مربوط به C-O-C کششی در پیوند glycosidic (۴-۱) است که به عنوان پیک شاخص ساختار آمورف سلولز شناخته می شود (Ciolacu, 2011).

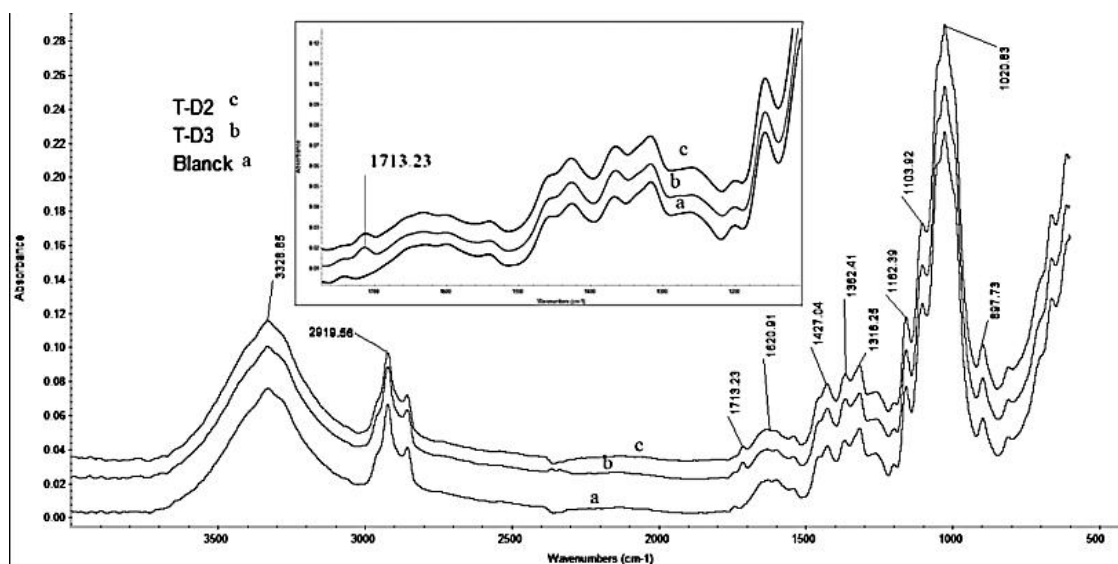
جذب مربوط به ارتعاش کششی گروه CH سلولز، در ناحیه 2923 cm^{-1} مشاهده می شود (Hajji, 2015). باندهای 1427 cm^{-1} و 1366 cm^{-1} به ترتیب نشان دهنده ی CH کششی نامتقارن و ارتعاش خمشی CH_2 متقارن است. در بازه $1200-900\text{ cm}^{-1}$ باندهای مربوط به ارتعاش



شکل ۷- طیف ATR-FTIR کاغذ شاهد



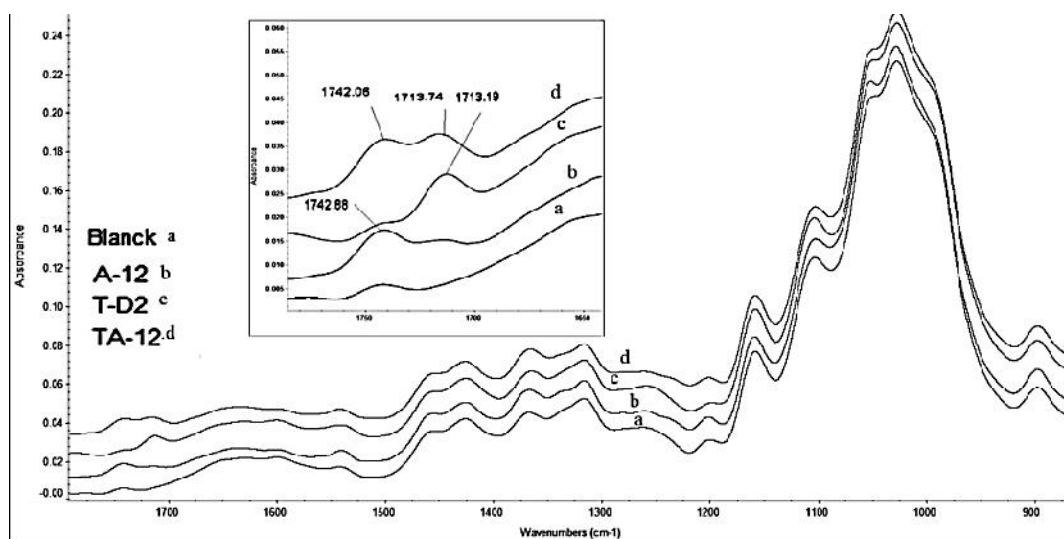
شکل ۸- طیف FTIR فرمولاسیون تجاری تیوفانات متیل (توپسین ام ۷۰٪)



شکل ۹- طیف ATR-FTIR کاغذهای تیمار شده. در این شکل **a** کاغذ شاهد، **b** کاغذ حاوی تیوفانات متیل با غلظت ۱۰۰ ppm و **c** کاغذ حاوی تیوفانات متیل با غلظت ۲۰۰ ppm است.

کوچکی در حدود 1713cm^{-1} تشکیل شده که مربوط به ارتعاش کششی کربونیل است. با توجه به طیف FTIR تیوفانات متیل که در (شکل ۹) ارائه شده، این پیک مربوط به ساختار شیمیایی ماده‌ی قارچ‌کش بوده (شکل ۸) که بعد از تیمار کاغذها تشکیل گردیده است.

بر اساس نوارهای جذبی طیف FTIR نمونه های کاغذ پس از تیمار، تغییرات شدیدی در ساختار کاغذ مشاهده نمی‌شود. افزایش غلظت ماده‌ی قارچ‌کش نیز تغییری مبنی بر تخریب ساختار کاغذ ایجاد نکرده است. البته پس از تیمار کاغذ با هر دو غلظت ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm یک نوار جذبی



شکل ۱۰- مقایسه طیف ATR-FTIR کاغذهای تیمار و پیرسازی شده. در این شکل a کاغذ شاهد، b کاغذ پیرسازی شده به مدت زمان ۱۲ روز، c کاغذ حاوی تیوفانات متیل با غلظت ۱۰۰ ppm و d کاغذ حاوی تیوفانات متیل بعد از پیرسازی تسریعی به مدت زمان ۱۲ روز است.

تعیین pH نمونه‌ها

نمونه‌های کاغذ بعد از تیمار با محلول تیوفانات متیل، کاهش pH نداشته‌اند. همان طور که در (شکل ۱۱) نیز دیده می‌شود، تیمار کاغذها با هر سه غلظت ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm، نسبت به نمونه‌ی شاهد (blank) اختلاف‌های بسیار کمی در pH دارند. به طوری که میانگین pH کاغذهای حاوی تیوفانات متیل در هر سه غلظت به ترتیب برابر با ۶/۶۲، ۶/۶۳، ۶/۵ و ۶/۷ کاغذ شاهد برابر با ۶/۷ است. بنابر نتایج بدست آمده، افزوده شدن تیوفانات متیل بر کاغذ، باعث تغییر در اسیدیته‌ی کاغذ نمی‌گردد. پیرسازی تسریعی منجر به کاهش اسیدیته‌ی کاغذها گردید. با توجه به نمودار نتایج که در (شکل ۱۱) نمایش داده می‌شود، این میزان کاهش اسیدیته با افزایش مدت زمان پیرسازی، بیشتر شده است. با اعمال ۱۴۴ ساعت پیرسازی، pH کاغذ به ۶/۴۶ کاهش یافته و با افزایش مدت زمان مذکور به ۲۸۸ ساعت pH کاغذ به ۶/۲۸ رسیده است. قرارگیری کاغذ در شرایط پیرسازی تسریعی منجر به تخریب کاغذ و ایجاد تغییر در خصوصیات آن می‌گردد.

پس از پیرسازی نمونه‌ها به مدت زمان ۲۸۸ ساعت، در طیف مربوط به کاغذ که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود، نوار جذبی جدید در 1742cm^{-1} تشکیل شده است. این نوار جذبی مربوط به گروه کربونیل است. تشکیل این نوار جذبی معمولاً نشان‌دهنده تخریب ساختاری کاغذ است (Łojewska, 2005). از این رو می‌توان گفت پیرسازی تسریعی، تخریب ساختاری کاغذ را در پی داشته است. همان طور که گفته شد، تیمار کاغذ با تیوفانات متیل سبب تغییر در پیک‌های شاخص سلولز نگردید و بر اساس نوارهای جذبی این نمونه‌ها پس از پیرسازی نیز، تغییر قابل ملاحظه‌ای در ساختار کاغذ دیده نمی‌شود (شکل ۴-۱۱). البته تنها تغییر ایجاد شده در این نمونه‌ها نیز در 1742cm^{-1} مربوط به گروه کربونیل دیده می‌شود که بر اساس بررسی قبلی مربوط به تغییرات خود کاغذ است و شدت آن گویای عدم تأثیر تیمار تیوفانات متیل بر تشدید این نوار جذبی و به عبارتی تخریب کاغذ است. این نتایج گویای عدم تأثیر تیوفانات متیل به عنوان ماده قارچ‌کش، در فرایند تخریب ساختاری کاغذ پس از پیرسازی تسریعی است.



شکل ۱۱- میانگین تغییرات pH نمونه‌ها

به روش اسپری بر روی کاغذ، تغییراتی مبنی بر تخریب کاغذ ایجاد نکرده است. نتایج بدست آمده از طیف ATR-FTIR کاغذ حاوی قارچ‌کش تیوفانات متیل، تغییری در ساختار کاغذ نشان نداد. پیرسازی تسریعی کاغذ نشان داد که با اعمال شرایط پیرسازی، مقداری تخریب در کاغذ ایجاد می‌گردد، اما کاغذ حاوی قارچ‌کش، بعد از پیرسازی عاملی بر افزایش تخریب کاغذ نبود. نتایج بدست آمده از بررسی تغییرات رنگی نمونه‌ها و نیز مقاومت کششی آن‌ها تأیید کننده‌ی نتایج حاصل شده از طیف‌های ATR-FTIR نمونه‌ها است. اسپری محلول شفاف و بی‌رنگ قارچ‌کش بر کاغذ، تأثیری بر رنگ آن نداشت. تغییرات رنگی شامل روشنایی- تیرگی، قرمز- سبز و زرد- آبی است. هیچ‌یک از پارامترهای ذکر شده در کاغذهای حاوی قارچ‌کش تغییر شدیدی نداشتند؛ اما پیرسازی تسریعی بر رنگ نمونه‌ها تأثیر گذار بود. به طوری که بعد از پیرسازی میزان روشنایی سطح کاهش یافته و قرمزی آن نیز افزایش داشته است. همچنین بعد از پیرسازی کاغذها رو به زردی گذاشته‌اند. پیرسازی تسریعی کاغذ حاوی قارچ‌کش، بر تغییرات رنگی تأثیر گذار نبود. در نتیجه، قارچ‌کش تیوفانات متیل باعث ایجاد آسیب

پیش از این نیز، این موضوع در طیف ATR-FTIR کاغذهای پیرسازی شده، بحث گردید که با پیرسازی تسریعی، در کاغذ تخریب حاصل شده است؛ لذا کاهش اسیدیته‌ی کاغذهای پیرسازی شده مربوط به فرایند تخریب می‌شود. بعد از پیرسازی کاغذهای تیمار شده، در دو مدت زمان ۱۴۴ و ۲۸۸ ساعت، در مقایسه با نمونه‌ی شاهد (blank)، کاهش pH مشاهده گردید، اما با توجه به نتایج pH کاغذهای پیرسازی شده در هر دو مدت زمان مورد بررسی، این میزان کاهش مربوط به فرایند پیرسازی بوده و مقایسه‌ی نتایج حاکی از عدم نقش تخریبی و عدم کاهش pH بعد از افزوده شدن تیوفانات متیل بر کاغذ دارد. هر سه غلظت ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm نتایج مشابهی داشته‌اند. این موضوع بیانگر آن است که افزایش غلظت تیوفانات متیل بر pH کاغذهای تیمار شده بعد از پیرسازی تسریعی، تأثیری ندارد.

بحث

یافته‌های پژوهش در نتیجه‌ی مطالعات و بررسی‌های آزمایشگاهی، نشان داد که کاربرد قارچ‌کش تیوفانات متیل

- conference on biodeterioration of cultural property, July 4-7, 1995, Bangkok, Thailand (pp. 104-115). Office of Archaeology and National Museums. Conservation Science Division.
- Gisi, U., Kuck, K. H., Russell, P.E. & Lyr, H., 2005. Modern fungicides and antifungal compounds IV. Alton, Hampshire: BCPC.
- Hajji, L., Boukir, A., Assouik, J., Lakhiari, H., Kerbal, A., Doumenq, P. & De Carvalho, M.L., 2015. Conservation of Moroccan manuscript papers aged 150, 200 and 800 years. Analysis by infrared spectroscopy (ATR-FTIR), X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy energy dispersive spectrometry (SEM-EDS). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 136, 1038-1046.
- Havlinova, B., Brezova, V., Minarikova, J. & Ceppan, M., 2002. Investigations of paper aging a search for archive paper. *Journal of materials science*, 37(2), 303-308.
- Hirschfeld, T., Ellner, F., Buschhaus, H., Goßmann, M. & Büttner, C., 2010. Investigations in the mode of action of thiophanate-methyl in *Fusarium* spp. *Vom Lebensmittel zum Genussmittel—was essen wir morgen*, 262-264.
- Holik, H.(Ed.), 2006. *Handbook of paper and board*. John Wiley & Sons.
- ISIRI 14471-3., 2011. Paper and board. Determination of tensile properties - Part 3: Constant rate of elongation method (100 mm/min)-Test method, Institute of Standards and Industrial Research of Iran.
- ISIRI 3568-1., 2007. Paper, board and pulp – Determination of pH of aqueous extracts – Part 1: Cold extraction, Institute of Standards and Industrial Research of Iran.
- ISIRI 4706, 1998. paper and board - accelerated ageing Part 3: moist heatn treatment at 80°C and 65% relative humidity, Institute of Standards and Industrial Research of Iran.
- ISIRI 18443, 2014. Pesticides Fungi Cides THiophanate MEthyl Specifications Institute of Standards and Industrial Research of Iran.
- Krieger, R., 2010. *Hayes' handbook of pesticide toxicology* (Vol. 1). Academic press.
- Łojewska, J., Mi kowiec, P., Łojewski, T. & Proniewicz, L. M., 2005. Cellulose oxidative and hydrolytic degradation: In situ FTIR approach. *Polymer degradation and stability*, 88(3), 512-520.
- Michaelsen, A., Pinzari, F., Barbabietola, N. & Piñar, G., 2012. Monitoring the effects of different

بصری جدی در کاغذ نگردید. پیرسازی تسریعی، کاهش کمی در pH را در بر داشت؛ ولیکن کاهش pH در کاغذهای حاوی ماده‌ی قارچ‌کش ایجاد نشد. افزایش غلظت ماده نیز در کاهش یا افزایش pH نقشی نشان نداد. بعد از پیرسازی تسریعی کاغذهای حاوی قارچ‌کش، مقداری کاهش در pH مشاهده گردید؛ اما کاهش pH در این کاغذها به دلیل افزوده شدن قارچ‌کش و تغییرات آن در اثر پیرسازی تسریعی نبود؛ بلکه کاغذ با قرارگیری در شرایط پیرسازی تسریعی، مقداری کاهش pH داشته است و تیوفانات متیل عامل کاهش نبوده است. نتایج بررسی ویژگی مقاومت به کشش در کاغذ، نشان داد که تیوفانات متیل استحکام کاغذ را تحت تأثیر جدی قرار نمی‌دهد. به طوری که بعد از پیرسازی کاغذهای حاوی قارچ‌کش، مقاومت کاغذ در مقایسه با کاغذ بدون قارچ‌کش، تغییر معنی داری نداشت. افزایش غلظت ماده نیز بر تغییرات مقاومت کششی کاغذها تأثیر گذار نبود. به طور کلی، قارچ‌کش تیوفانات متیل بر ویژگی بصری و نیز بر ساختار کاغذ تأثیر مخرب ایجاد نمی‌کند. به طور کلی می‌توان گفت که بررسی انجام شده، تأثیر مخربی در کاغذ را نشان نمی‌دهد و از این نظر، کاربرد تیوفانات متیل موجب تغییر مضر در کاغذ نمی‌شود.

منابع مورد استفاده

- Adelantado, C., Bello, C., Borrell, A. & Calvo, M.A., 2005. Evaluation of the antifungal activity of products used for disinfecting documents on paper in archives. *Restaurator*, 26(4), 235-238.
- Bacilkova, B., 2006. Study on the Effect of Butanol Vapours and other Alcohols on Fungi. *Restaurator*, 27(3), 186-199.
- Ciolacu, D., Ciolacu, F. & Popa, V. I., 2011. Amorphous cellulose structure and characterization. *Cellulose chemistry and technology*, 45(1), 13.
- Fabbri, A. A., Ricelli, A., Brasini, S. & Fanelli, C., 1997. Effect of different antifungals on the control of paper biodeterioration caused by fungi. *International biodeterioration & biodegradation*, 39(1), 61-65.
- Garg, K.L., 1995. Use of homoeopathic drugs as antifungal agent for the protection of books and paper materials. In *Biodeterioration of cultural property 3: proceedings of the 3rd international*

- Roman, C., Diaconescu, R., Scripcariu, L. & Grigoriu, A., 2013. Biocides used in preservation, restoration and conservation of the paper. *European Journal of Science and Theology*, 9(4), 263-271.
- Sequeira, S., Cabrita, E.J. & Macedo, M.F. 2012. Antifungals on paper conservation: An overview. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 74, 67-86.
- Van der Kerk, G.J.M., 1973. Chemical and biochemical aspects of systemic fungicides. *EPPO Bulletin*, 2(10), 5-21.
- Velikova, T., Trepova, E. & Rozen, T., 2011. The use of biocides for the protection of library documents: before and now. *Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advances* A. Méndez-Vilas (Ed.), FORMATEX, 152-159.
- Weaver-Meyers, P. L., Stolt, W.A. & Kowaleski, B., 1998. Controlling mold on library materials with chlorine dioxide: an eight-year case study. *The Journal of academic librarianship*, 24(6), 455-45
- conservation treatments on paper-infecting fungi. *International Biodeterioration & Biodegradation*
- Miraki, F. & Shakeri, A., 2012. Preparation and Characterization of Microcrystalline Cellulose (MCC) from Kenaf and Cotton Stem, *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, Vol. 4, No. 2, 32-23
- Nauha, E., Saxell, H., Nissinen, M., Kolehmainen, E., Schafer, A. & Schlecker, R., 2009. Polymorphism and versatile solvate formation of thiophanate-methyl. *CrystEngComm*, 11(11), 2536-2547.
- Rakotonirainy, M. S., Fohrer, F. & Flieder, F., 1999. Research on fungicides for aerial disinfection by thermal fogging in libraries and archives. *International biodeterioration & biodegradation*, 44(2), 133-139.
- Reis-Menezes, A. A., Gambale, W., Giudice, M. C. & Shirakawa, M.A., 2011. Accelerated testing of mold growth on traditional and recycled book paper. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 65(3), 423-428.

Study the effects of thiophanate-methyl fungicide on aesthetic and structural properties of paper

M. Abdolalizadeh^{1*}, M. Azadi Boyaghchi² and M. Mohammadi Achachluei³

1*-Corresponding author, M.Sc., Conservation of Historical and Cultural Properties, Faculty of conservation, Art University of Isfahan, Tabriz, Iran, Email: mahboob9067@yahoo.com

2 -Assistant Professor, Conservation of Historical and Cultural Properties, Faculty of conservation, Art University of Isfahan, Isfahan, Iran

3 -Assistant Professor, Conservation of Historical and Cultural Properties, Faculty of conservation, Art University of Isfahan, Isfahan, Iran

Received: Jan., 2016

Accepted: May, 2017

Abstract

Most of the fungicide that are used to prevent or terminate the biological deterioration of the historical papers have been used at the first time. So thiophanate methyl which is mostly used in agriculture, have been tested in repairing and protection of old papers. The main aim of this research was the assessment of aesthetic and structural effects on paper after treatment by thiophanate-methyl compound. Experimental method (laboratory experience) and library study were used in this research. ATR-FTIR spectra showed that thiophanate-methyl spray on paper did not produce any degradation effect. The compound had not changed aesthetical properties and pH values. Tensile strength of paper did not reduce due to the treatment. This indicates the nondestructive effects of thiophanate-methyl on paper which signifies its capability for application in conservation and restoration of paper.

Keywords: Paper, fungicide, side effect, ageing, structural change, conservation and restoration.