نشریه علمی تحقیقات علوم چوب و کاغذ ایران
جلد ۳۴ شماره ۲، صفحه ۲۸۹-۲۷۶، (۱۳۹۸)

شناسه دیجیتال (DOI): 10.22092/IJWPR.2019.126279.1543
شناسه دیجیتال (DOR): 98.1000/1735-0913.1398.34.276.67.2.1578.1610

تاثیر ضدقارچ بنومیل بر مرکب مازو مورد استفاده در آثار تاریخی کاغذی

محسن محمدی آچاچلویی[۱]، فهیمه یوسفی[۲] و یحیی همزه[۳*]

۱ - استادیار، عضو هیئت‌علمی مرمت اشیای فرهنگی و تاریخی، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران

۲- فارغ‌التحصیل کارشناسی ارشد، گروه مرمت اشیای فرهنگی و تاریخی، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران

۳*- استاد، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران، پست الکترونیک: hamzeh@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: اردیبهشت ۱۳۹۸ تاریخ پذیرش: مرداد ۱۳۹۸

چکیده

کاغذ در طول تاریخ بستر مناسبی برای ثبت بوده که اطلاعات زیادی از فرهنگ و زندگی گذشتگان را در اختیار بشر قرار می‌دهد، اما کاغذ به دلیل ساختار آلی خود به‌شدت آسیب‌پذیر است. ازجمله این آسیب‌ها عوامل بیولوژیکی و قارچی است که برای جلوگیری از آن و استفاده از یک ماده مناسب برای ضدعفونی کاغذ یکی از موضوعات موردتوجه حفاظت‌گران آثار تاریخی است. ماده ضدقارچ بنومیل با غلظت ۱۰۰ ppm برای حفاظت از کاغذهای تاریخی ارزیابی‌شده و نتایج مطلوبی برای آن گزارش‌شده است؛ اما تأثیر این آفت‌کش بر روی دیگر مواد موجود در سطح کاغذهای تاریخی مانند مرکب‌ها نامشخص است. مرکب مازو یکی از پرکاربردترین مرکب‌های نسخ تاریخی است؛ بنابراین بررسی تأثیر ماده ضدقارچ بنومیل بر روی مرکب مازو در سطح کاغذ از اهمیت زیادی برخوردار است که در این پژوهش به آن پرداخته‌شده است. برای ارزیابی، پس از آماده‌سازی نمونه‌های آزمایشگاهی و پیرسازی آنها، آزمون‌های سنجش pH، رنگ‌سنجی، بررسی مقاومت، طیف‌سنجی FTIR-ATR و میکروسکوپی SEM انجام شد. بر اساس مقایسه نتایج نمونه‌های آزمونی و نمونه شاهد، ضدقارچ بنومیل در غلظت ppm۱۰۰ تأثیر نامطلوبی بر مرکب مازو و سطح کاغذ نداشت. غوطه‌وری کاغذ در محلول بنومیل-اتانول سبب کاهش شدید مقاومت‌های کاغذ شد و لازم است که از یک حلال مناسب یا روش کاربرد دیگری مانند اسپری‌کردن برای اعمال بنومیل در سطح اسناد تاریخی استفاده شود.

واژه‌های کلیدی: بنومیل، تیمار، کاغذ، ضدقارچ، مرمت.

مقدمه

از گذشته دور کاغذ و فراورده‌های آن یکی از مهمترین وسایل ثبت اندیشه و احساس انسان بوده است و بسیاری از میراث فرهنگی و تاریخی جوامع به‌صورت اسناد کاغذی است. مواد تشکیل‌دهنده هر اثر تاریخی، اعم از یادمان‌ها و یا اشیاء منقول ممکن است تحت تأثیر عوامل داخلی، خارجی و یا انسانی دچار تغییرات گوناگونی گردد و یکی از عواملی که سبب زوال کاغذ می‌شود عوامل بیولوژیکی است (Mohammadi Achachluei and Kouchakzaei, 2014; Khalili Zonouz, 2018). عوامل بیولوژیکی نیز مانند عوامل شیمیایی ساختار داخلی مواد کاغذی را تغییر می‌دهد، به‌عنوان مثال در آثار تاریخی که موردحمله میکروارگانیسم‌ها قرارگرفته‌اند، پوسیدگی چسب، نشاسته و کمرنگ‌شدن جوهر و همچنین آسیب‌های ثانویه ازجمله اسیدی‌شدن کاغذ دیده می‌شود (Moradkhani *et al.*, 2011) و سطح کاغذ پس از حمله قارچ‌ها و باکتری‌ها حالت نمدی پیدا می‌کند (Gallo, 1985). از مهمترین و معروف‌ترین آسیبی که توسط قارچ‌ها در سطح کاغذهای تاریخی شکل می‌گیرد، نقاط

پراکنده و قهوه‌ای رنگ متمایل به زرد و یا قرمز با ظاهر و اندازه متغیر به نام فاکسینگ[1] است که در اسناد و نسخه‌های تاریخی کاغذی ظاهر می‌شود (Arai, 2000; Karbowska-Berent, 2014; Taheri and Samanian, 2017).

ازآنجایی‌که بخش بزرگی از تاریخ بشر را اسناد و آثار کاغذی تشکیل می‌دهد، حفظ و نگهداری آنها اهمیت بالایی دارد و پیشگیری از آسیب به آنها و تیمار آثاری که دچار فساد بیولوژیکی شده‌اند، یکی از اقدامات اصلی در زمینه حفاظت از آثار کاغذی به‌شمار می‌آید. در این راستا حفاظت‌گران روش‌ها و مواد مختلفی را مورد آزمایش قرار داده‌اند که هریک مزایا و معایبی دارند (Strassberg, 1978; Isabell, 1997; Bacílková, 2006; Michaelsen *et al*., 2013). به‌عنوان مثال، روش‌های خشک‌کردن انجمادی و محیط کم اکسیژن تنها مانع رشد قارچ می‌شود اما به‌طور کامل آن را از بین نمی‌برد (Sequeira *et al*., 2012; Michaelsen *et al*., 2013). یا اینکه استریل‌کردن با استفاده از مواد شیمیایی مانند اتیلن اکسید می‌تواند خواص فیزیکی و شیمیایی کاغذ را تغییر دهد. همچنین در آثار تیمارشده کاهش مقاومت به تاشدگی، زیادشدن مقدار عدد مس، کاهش درجه پلیمریزاسیون و زردشدگی کاغذ مشاهده‌شده است (Sequeira *et al*., 2012).

محدودیت‌های استفاده از روش‌ها و مواد پیشین موجب شده است تا محققان مواد و روش‌های جدیدی را برای رسیدن به حفاظت بهینه موردمطالعه قرار دهند (Abdolalizadeh *et al*., 2016; Teixeira *et al*., 2016; Soltani, 2016). با توجه به دسترسی و کارایی مناسب، روش‌های مبتنی بر انواع مواد ضدقارچ برای حفاظت از کاغذهای تاریخی موردتوجه زیادی قرار گرفته است (Adelantado *et al*., 2005; Velikova et al.,, 2011, Roman *et al*., 2013). بنومیل با فرمول شیمیایی $C_{14}H_{18}N_4O_3$ به‌عنوان یک قارچ‌کش سیستمیک از خانواده بنزیمیدازول‌ها[2] است که اولین بار در ایالات متحده آمریکا در سال ۱۹۶۸ میلادی ثبت شده است و اثرهای مطلوب آن برای حفاظت از کتان و کاغذ در برابر تخریب بیولوژیک تأیید شده است (Sahab *et al*., 2007). همچنین، تأثیر قارچ‌کش بنومیل در غلظت‌های مختلف بر روی قارچ‌های آسپرژیلوس نایجر (Aspergillus niger) و پنی‌سیلیوم کوریلوفیلوم (Penicillium corylophilum) جداشده از یک مومیایی نیز نتایج مثبتی داشته است (Elnaggar *et al*., 2010). Chabavizadeh و همکاران نیز در سال ۲۰۱۷ تأثیرات قارچ‌کشی بنومیل را در حفاظت آثار کاغذی بررسی کرده و به نتایج مطلوبی رسیده‌اند .اما کارایی این ماده تنها در کاغذهای بدون دست‌نوشته آزمایش‌شده است، ازاین‌رو تأثیرات قارچ‌کش بنومیل در کاغذهای دارای نوشته و تأثیر آن بر مرکب نامشخص است.

در گذشته از مرکب‌های مختلفی برای نگارش استفاده‌شده است و مرکب‌ها و رنگ‌های کربنی در تاریخ نقاشی ایران کاربرد فراوانی داشته‌اند (Purinton and Waiters, 1991). مرکب‌های سیاه به سه گروه عمده کربنی (دوده‌ای)، مازویی- فلزی (رسوبات سیاه مازو- زاج) و ترکیبی (دوده و مازو - زاج) تقسیم می‌شوند که در هر سه نوع، ماده بست مورداستفاده معمولاً صمغ عربی است (Soltani *et al*., 2015). مرکب مازویی شامل چهار ماده اصلی ساخت مرکب، شامل دوده، زاج، مازو و صمغ بوده و یکی از مهمترین مرکب‌های مصرفی در آثار تاریخی جهانی و ایرانی است (Azadi Boyaghchi *et al*., 2016; Surmak, 2016) که معمولاً با توجه به دوبیتی معروف «هم سنگ دوده زاج است، هم سنگ هر دو مازو/ هم سنگ هر سه صمغ است و آنگاه زور و بازو» ساخته می‌شود (Mayil Hirawi, 1993).

اثر آفت‌کش‌ها بر روی مرکب یکی از مشکلات مهم در آفت‌زدایی اسناد کاغذی است (Strassberg, 1978) که کمتر مورد بررسی قرار گرفته است. بنابراین، با توجه به اینکه تأثیر تیمارهای قابل‌اجرا در حفاظت و مرمت بر انواع مرکب

1- Foxing

2- Benzimidazole

باید به‌طور کامل بررسی شود، در این تحقیق تأثیر آفت‌کش بنومیل بر مرکب مازویی به‌عنوان یکی از مهمترین مرکب‌های موجود در اسناد تاریخی کاغذی ارزیابی شده است. بررسی برهم‌کنش‌های ترکیبات مرکب مازو و آفت‌کش بنومیل در سطح کاغذ می‌تواند در مورد کاربرد این نوع تیمار حفاظتی برای کاغذها و اسناد تاریخی بسیار مفید باشد. در این راستا این پژوهش باهدف بررسی تأثیرات بصری، ساختاری و مقاومتی تیمار بنومیل به‌عنوان ضدقارچ بر سطح کاغذ حاوی مرکب مازویی در اسناد تاریخی انجام‌شده است.

مواد و روش‌ها

برای بررسی کاربرد بنومیل بر روی مرکب مازو، کاغذ فیلتر ساخت شرکت آلمان و برند Selecta به‌عنوان کاغذ پایه و شاهد استفاده شد. مرکب مازو بر اساس دوبیتی معروف (Mayil Hirawi, 1993) تهیه شد و بر روی سطح کاغذ پایه به پهنای ۱۵۰×۱۵۰ میلی‌متر و ضخامت ۱۴۰ میکرون اعمال شد. برای تیمار از پودر ۵۰٪ بنومیل، ساخت شرکت بهاور شیمی قزوین استفاده شد. محلول بنومیل در اتانول با غلظت ۱۰۰ ppm تهیه شد و تیمار کاغذ با این محلول به‌صورت غوطه‌وری کاغذ در آن به‌مدت ۱۲۰ ثانیه انجام گردید. در این غلظت، بنومیل بازدارندگی بسیار خوبی در برابر انواع مختلف قارچ ایجاد می‌کند (Chabavizadeh *et al.*, 2017). کاغذ پایه، کاغذ حاوی مرکب به‌صورت تیمارنشده و تیمارشده با بنومیل، طبق استاندارد ISIRI (استاندارد ملی ایران) به شماره ۴۷۰۶ به‌مدت ۶ روز (۱۴۴ ساعت) و ۱۲ روز (۲۸۸ ساعت) در دمای ۸۰ درجه سلسیوس و رطوبت ۶۵٪ پیرسازی[1] شدند. سنجش pH محلول استخراجی با آب نمونه‌ها طبق استاندارد ISIRI با شماره ۱-۳۵۶۸ و با استفاده از pH متر دیجیتال Metrohm744 انجام شد. تغییرات رنگی نیز با بررسی فاکتورهای رنگ شامل L* a* b* با استفاده از دستگاه رنگ‌سنج دستی Color Tector Alpha ساخت شرکت SaluTron Messtechnik GmbH مورد بررسی قرار گرفت و میانگین کل تغییرات رنگی (ΔE) با استفاده از فرمول زیر محاسبه شد.

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

مقاومت کششی نمونه‌ها بر اساس استاندارد ملی ایران با شماره ۱- ۱۴۴۷۱ با استفاده از دستگاه کشش‌سنج A 215SD ساخت شرکت Shirley تعیین و نتایج آنها با یکدیگر مقایسه شد. مقاومت تاخوردگی نمونه‌ها نیز طبق استاندارد ISIRI به شماره ۱۴۰۴ و با استفاده از دستگاه Köhler–Molin ارزیابی شد. به‌علاوه، در این پژوهش برای بررسی تغییرات شیمیایی کاغذ پایه و مرکب مازوی روی آن از طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه و با استفاده از دستگاه FTIR Spectrometer مدل Nicolet Nexus 470 ساخت شرکت Thermo Nicolet آمریکا، متصل به نرم‌افزار OMNIC، مجهز به PIKE MIRacle attenuated total reflectance (ATR) با سطح آنالیزور کریستال ZnSe و به‌روش بازتاب کل تضعیف‌شده استفاده شد. نمونه‌ها در محدوده ۶۵۰ cm^{-1} تا ۴۰۰۰ cm^{-1} مورد آنالیز قرار گرفتند. طیف‌ها حاصل ۳۲ پیمایش با تفکیک‌پذیری ۴ cm^{-1} بودند. پس از هر آنالیز، دستگاه با طیف هوا به‌عنوان زمینه، کالیبره می‌شد. درنهایت، برای مشاهده تغییرات ایجادشده در ساختار نمونه‌ها، تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی با استفاده از دستگاه SEM ساخت کمپانی TESCAN مدل MIRA III به‌کار برده شد. برای سهولت کار و کمترین خطای احتمالی نمونه‌های مورد بررسی طبق جدول ۱ کدگذاری شدند.

1- Aging

جدول ۱- کدگذاری نمونه‌ها

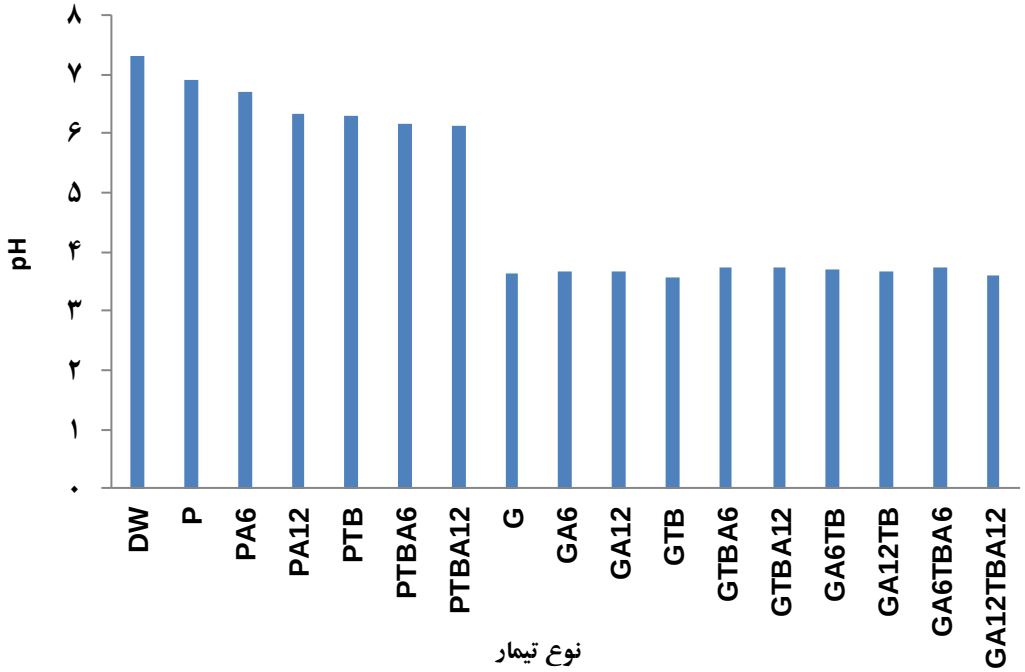
شرح تیمار	کد نمونه	شرح تیمار	کد نمونه
کاغذ سفید فیلتر	P	کاغذ- مرکب تیمار شده با بنومیل	GTB
کاغذ فیلتر پیرسازی شده در ۶ روز	PA6	کاغذ- مرکب پیرسازی شده در ۶ روز و تیمارشده با بنومیل	GA6TB
کاغذ فیلتر و پیرسازی شده در ۱۲ روز	PA12	کاغذ- مرکب پیرسازی شده در ۱۲ روز و تیمارشده با بنومیل	GA12TB
کاغذ فیلتر تیمارشده با بنومیل	PTB	کاغذ- مرکب تیمارشده با بنومیل و پیرسازی شده در ۶ روز	GTBA6
کاغذ فیلتر تیمارشده با بنومیل و پیرسازی شده در ۶ روز	PTBA6	کاغذ- مرکب تیمارشده با بنومیل و پیرسازی شده در ۱۲ روز	GTBA12
کاغذ فیلتر تیمارشده با بنومیل و پیرسازی شده در ۱۲ روز	PTBA12	کاغذ- مرکب پیرسازی شده در ۶ روز و تیمارشده با بنومیل و پیرسازی دوباره در ۶ روز	GA6TBA6
کاغذ فیلتر حاوی مرکب مازو	G	کاغذ- مرکب پیرسازی شده در ۱۲ روز و تیمارشده با بنومیل و پیرسازی دوباره در ۱۲ روز	GA12TBA12
کاغذ- مرکب پیرسازی شده در ۶ روز	GA6	آب مقطر	DW
کاغذ- مرکب پیرسازی شده در ۱۲ روز	GA12	تیمار بنومیل	TB

لازم به ذکر است برای رسیدن به نتایج دقیق‌تر برای سنجش pH، شش آزمونه تهیه شد و در انجام رنگ‌سنجی پنج نقطه مورد سنجش قرار گرفت. همچنین آزمون‌های مقاومت کششی و تاخوردگی هریک پنج مرتبه تکرار شد و میانگین نتایج گزارش گردید.

نتایج

تغییرات pH

با توجه به ترکیبات مورداستفاده در ساخت مرکب، pH این ماده اسیدی است که در شکل ۱ مقدار آن ۳/۸ ارائه شده است. pH محلول ۱۰۰ ppm بنومیل در اتانول نیز حدود ۷/۳ اندازه‌گیری شد. بیشترین کاهش pH ناشی از اعمال مرکب مازو (OG) بر روی کاغذ پایه بود و سایر تیمارها مانند پیرسازی و تیمار با بنومیل تغییرات چشم‌گیری در pH نمونه‌ها ایجاد نکرد (شکل ۱). مشخص است که کمترین pH (به‌غیر از نمونه‌های دارای مرکب) در کاغذ تیمارشده با بنومیل که تحت تیمار پیرسازی به‌مدت زمان ۱۲ روز قرارگرفته بودند (PTBA12) مشاهده شد و در کاغذ فیلتر تیمارشده با بنومیل pH در محدوده خنثی بود. بنابراین به نظر می‌رسد روند پیرسازی در pH نمونه‌ها اثر کاهشی داشته است، زیرا نمونه‌هایی که به‌مدت ۱۲ روز پیرسازی شده‌اند (PA12 و PTBA12) نسبت به نمونه‌هایی که ۶ روز پیرسازی شده‌اند (PA6 و PTBA6) pH کمتری داشتند. البته کاهش pH در اثر پیرسازی ناشی از آزاد شدن یون H^+ در جریان هیدرولیز سلولز است (Area and Cheradame, 2011).



شکل ۱- سنجش **pH** آزمونه‌های شاهد و تیمارشده با بنومیل در شرایط مختلف

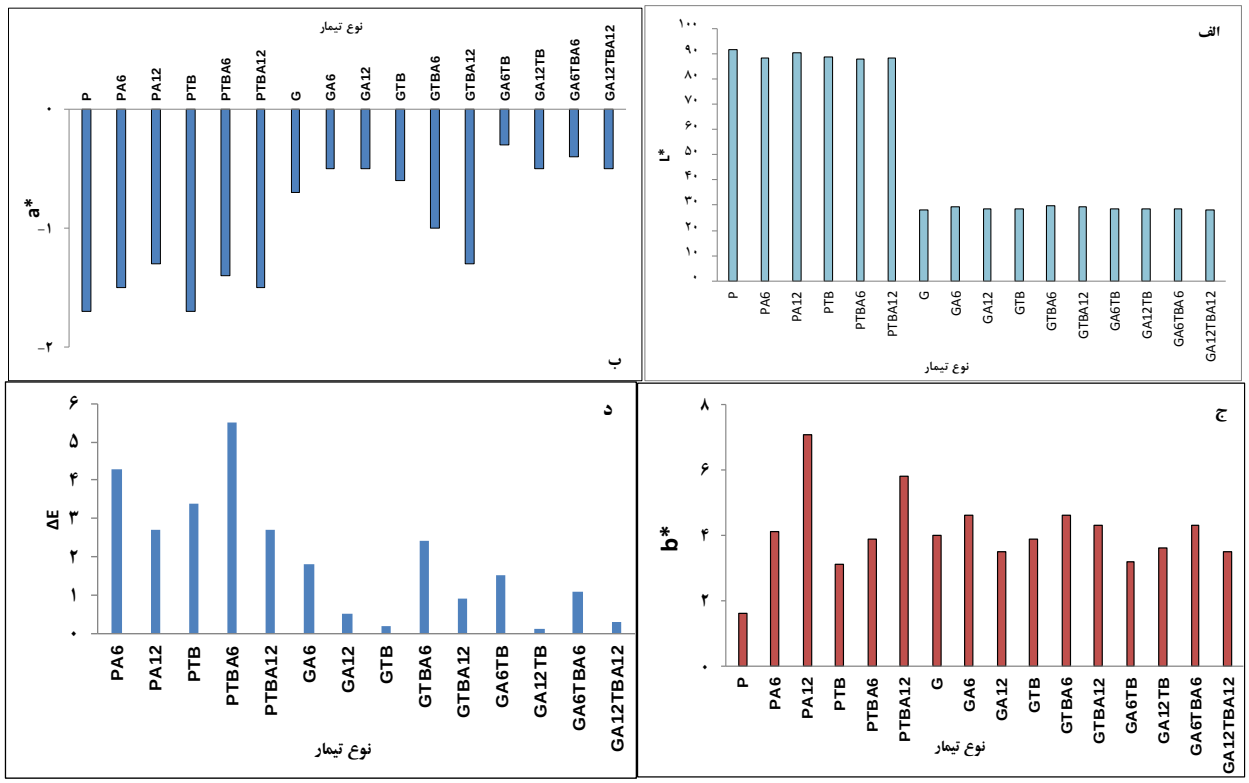
تغییرات رنگی

به‌طورکلی پیرسازی کاغذ سبب کاهش L* و افزایش a*، b* و ΔE نمونه‌های کاغذی می‌شود (Zervos, 2010). اگرچه سلولز نیز در اثر پیرسازی دچار اکسیداسیون و تخریب نوری می‌شود، اما هرچه مقدار لیگنین کاغذ بیشتر باشد، تغییر این فاکتورها بیشتر است (Jablonský *et al.*, 2011; Čabalová *et al.*, 2017). شکل ۲- الف بیانگر تغییرات L* (محور روشنی - تیرگی) نمونه‌های تیمارشده و پیرسازی شده در مقایسه با نمونه شاهد است. بیشترین تغییر ناشی از کاربرد مرکب مازو (G) نسبت به گروه کاغذ شاهد (P) بود که این امر به‌دلیل رنگ مشکی مرکب کاملاً طبیعی است. مقایسه کاغذ شاهد (P) و کاغذ شاهد تیمارشده با بنومیل (PTB) نشان می‌دهد که در هر دو نمونه روند تغییرات L* بسیار کم و مشابه است، بنابراین کاربرد بنومیل تأثیری در تیرگی کاغذ پایه نداشته است. روند مشابهی نیز در کاغذهای حاوی مرکب مازو دیده شد و طبق این نتایج تیمار با بنومیل قبل و یا بعد از پیرسازی تأثیری بر تغییرات تیرگی کاغذ پایه و مرکب مازو نداشت. دلیل تغییرات اندک فاکتور L* در نمونه‌های مورد بررسی در این تحقیق این است که کاغذ پایه مورد آزمون عاری از لیگنین بوده و پایداری بیشتری در فرایند پیرسازی دارد (Jablonský *et al.*, 2011).

همان‌گونه که در شکل ۲- ب مشاهده می‌شود همه نمونه‌ها متمایل به رنگ سبز (a-) هستند و تیمار بنومیل کاغذ پایه تأثیری بر فاکتور a* (محور سبز- قرمز) آن نداشته است. اما در اثر پیرسازی، فاکتور a* نمونه‌های کاغذ بدون بنومیل و با بنومیل به‌طور مشابهی افزایش یافته است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که این تغییرات به‌دلیل قرارگرفتن کاغذ در شرایط پیرسازی تسریع‌شده است و تیمار بنومیل تأثیری بر تشدید تغییرات a* در نمونه‌ها نداشته است. از سوی دیگر، کاربرد مرکب مازو سبب افزایش a* نمونه‌ها شده است و در اثر پیرسازی و افزایش مدت زمان آن، مقدار فاکتور a* نمونه‌های حاوی مرکب مازو افزایش داشته است. نکته جالب این است که تیمار بنومیل تأثیری بر فاکتور a* مرکب مازو و تغییرات آن در اثر پیرسازی نداشته است. بنابراین، نتایج کلی این بخش بیانگر این است که تیمار

بنومیل تغییر چشم‌گیری در فاکتور a* در مرکب مازو ایجاد نمی‌کند و تغییرات ایجادشده در نمونه‌ها به‌دلیل قرارگرفتن کاغذها در شرایط پیرسازی تسریع‌شده است.

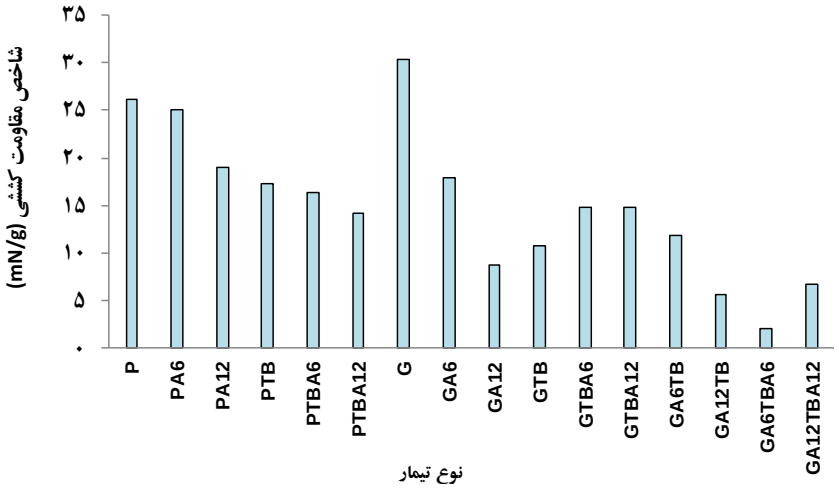
شکل ۲- ج که نتایج فاکتور b* (محور آبی – زرد) را در کاغذ و مرکب مازو نشان می‌دهد، بیانگر آن است که نمونه‌ها در اثر پیرسازی اندکی زرد شده‌اند. به‌طوری‌که در اثر پیرسازی، فاکتور b* نمونه‌های کاغذ فیلتر (PA6 و PA12) افزایش یافته است. کاغذهای تیمارشده با بنومیل (PTB، PTBA6 و PTBA12) نیز پس از پیرسازی این افزایش را با شدت کمتری نشان دادند. نمونه‌های پوشیده‌شده با مرکب مازو بدون تیمار بنومیل (G، GA6 و GA12) و تیمارشده با بنومیل (GTB، GTBA6 و GTBA12) به‌مقدار بسیار کمی در اثر پیرسازی زرد شده‌اند. روند مشابهی نیز برای نمونه‌های پوشیده‌شده با مرکب مازو پیرسازی شده و تیمارشده با بنومیل و بعد پیرسازی شده (GA6TBA6، GA12TBA12) مشاهده شد. بنابراین می‌توان گفت که تغییرات در کاغذ و مرکب مازو ناشی از پیرسازی تسریع‌شده بوده و کاربرد بنومیل سبب تغییر فاکتور b* مرکب نشده است. محاسبه تغییرات کلی رنگ (ΔE) نشان داد که بیشترین تغییرات در اثر پیرسازی در کاغذ روی داده و تغییرات ناشی از پیرسازی در مرکب مازو و مرکب مازو تیمارشده با بنومیل بسیار اندک بود (شکل ۲- د).



شکل ۲- روند تغییر خواص رنگی کاغذ و مرکب مازو در اثر پیرسازی در زمان‌های مختلف

مقاومت کششی

بررسی شکست‌ها و آسیب‌های کاغذهای تاریخی نشان می‌دهد که علت اصلی آنها کاهش استحکام و مقاومت کاغذ است که به استحکام الیاف و مهمتر از آن به مقاومت اتصالات بین الیاف بستگی دارد (Emsley *et al.*, 2000; Čabalová *et al.*, 2017). همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، پیرسازی و افزایش مدت زمان آن باعث کاهش مقاومت کششی کاغذ پایه شده است.



شکل ۳- روند تغییر مقاومت کششی کاغذ و کاغذ-مرکب با و بدون تیمار در اثر پیرسازی در زمان‌های مختلف

به‌علاوه شکل ۳ نشان می‌دهد که تیمار کاغذ پایه با بنومیل سبب کاهش مقاومت کششی آن شده که در اثر پیرسازی و افزایش مدت زمان پیرسازی این اثر کاهشی بیشتر شده است. اعمال مرکب مازو بر روی کاغذ سبب افزایش مقاومت کششی آن شده است. در ساخت مرکب مازو از صمغ عربی استفاده می‌شود که هتروپلی‌ساکاریدی پیچیده از ترکیباتی با وزن مولکولی زیاد است (Khezripourarab *et al.*, 2015). بنابراین تشکیل لایه‌ای از این ماده بر روی کاغذ مشابه آهاردهی کاغذ با مواد پلی‌ساکاریدی است که سبب افزایش مقاومت آن می‌شود. نتایج مشابهی نیز در مورد افزایش مقاومت کششی کاغذ در اثر آهاردهی سطحی با نشاسته مشاهده‌شده است (Biricik *et al.*, 2011). پیرسازی کاغذ پوشیده‌شده با مرکب مازو سبب کاهش بیشتر مقاومت کششی در مقایسه با کاغذ پایه شد. این موضوع می‌تواند به‌دلیل وجود ترکیبات آلومینیوم در زاج مصرفی برای ساخت مرکب باشد که در اثر پیرسازی سبب آزادشدن اسید و تخریب سلولز و کاهش مقاومت‌های کاغذ می‌شود (Choi *et al.*, 2008; Soltani *et al.*, 2016). از سوی دیگر، اعمال تیمار بنومیل سبب کاهش (در حدود ۵۰ درصد) مقاومت کششی کاغذ حاوی مرکب مازو در مقایسه با همین نمونه در شرایط بدون تیمار بنومیل شده است و با اعمال پیرسازی این نوع نمونه‌ها مقاومت کششی بیشتر شده است که ناشی از کاهش اثر حلال بر مقاومت کاغذ در اثر پیرسازی است. اتانول می‌تواند با اختلال در پیوندهای هیدروژنی کاغذ سبب کاهش اتصال بین الیاف و مقاومت کششی آن در حد ۵۰ درصد شود (Sahin, and Arslan, 2008; Przybysz *et al.*, 2016). بنابراین برای بهره‌مندی از بنومیل به‌عنوان عامل حفاظتی در برابر تخریب بیولوژیکی و قارچی و کاهش اثرهای نامطلوب حلال بر کاغذ، توصیه می‌شود که از حلال دیگری غیر از اتانول استفاده شود و یا این مواد به‌صورت اسپری بر روی کاغذ اعمال شود و از غوطه‌وری کاغذ در حلال‌هایی مانند اتانول خوداری گردد. با توجه به اینکه مقاومت کششی کاغذ حاوی مرکب تیمارشده با بنومیل و تغییرات آن در جریان پیرسازی مشابه مقاومت‌های کاغذ پایه تیمارشده با بنومیل است، بنابراین می‌توان گفت که بنومیل سبب کاهش مقاومت‌های کاغذ نشده است. مشابه این نتایج توسط عبدالعلی‌زاده و همکاران در مورد قارچ‌کش تیوفانات متیل بر ویژگی‌های مقاومتی کاغذ گزارش شده است (Abdolalizadeh *et al.*, 2016; Abdolalizadeh *et al.*, 2017).

مقاومت به تاخوردگی

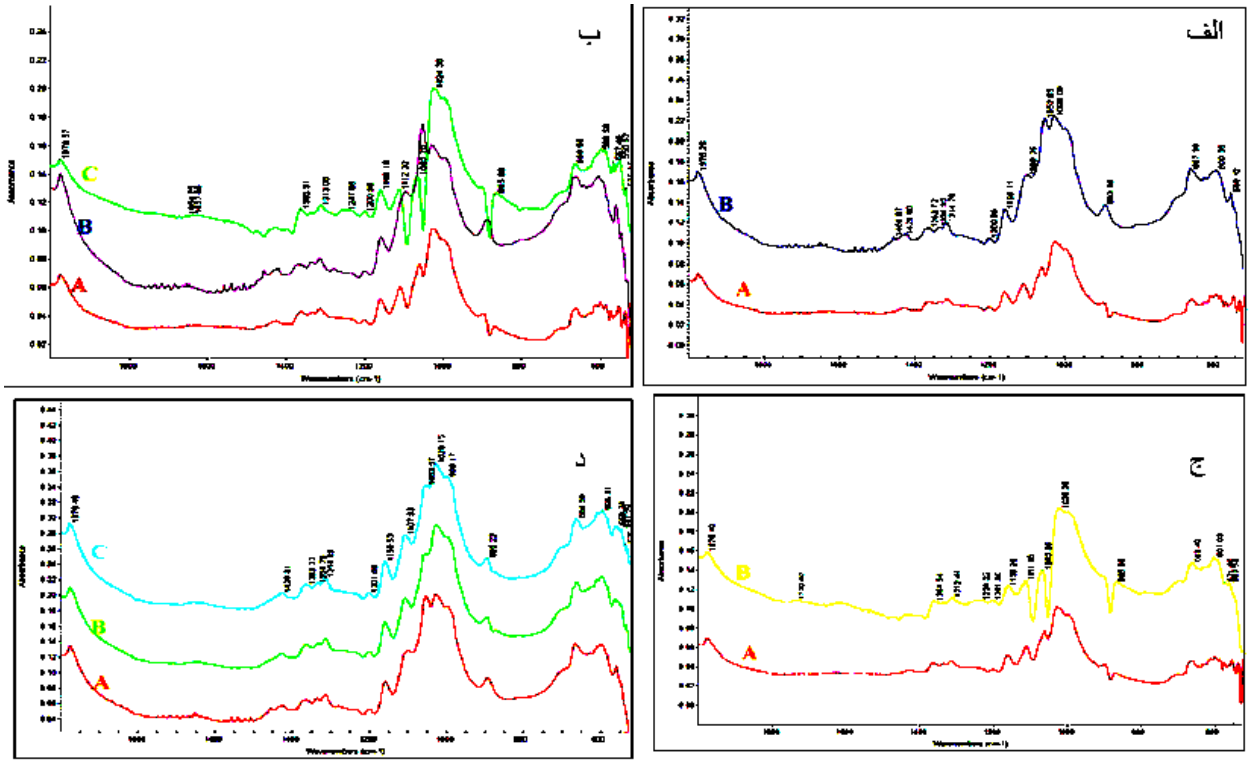
مقاومت به تاخوردگی به‌شدت به پیرسازی حساس است و در اثر پیرشـــدگی کاغذ مقاومت به تاخوردگی به‌شـــدت کاهش می‌یابد (Havlínová *et al.*, 2009; Jablonsky *et al.*, 2012). ازاین‌رو فقط برای تعـدادی از نمونـه‌ها امکان انجام این آزمون وجود داشـــت و در بقیه نمونه‌ها مقاومت به تاشدگی قابل اندازه‌گیری نبود (جدول ۲). طبق نتایج به‌دست آمـده، مقـاومت به تاخوردگی کاغذ پایه پس از پیرســـازی کـاهش یـافتـه و بـا افزایش مدت زمان پیرســـازی این اثر نامطلوب شـــدیدتر شـــده اســـت. به‌علاوه، همان‌گونه که در جدول ۲ مشاهده می‌شود بنومیل قابلیت تاخوردگی کاغذ را کاهش داده است و با قراردادن نمونه‌های تیمارشده با بنومیل در شـرایط پیرسـازی این اثر کاهشـی شدیدتر شده است. با توجه به نتایج می‌توان گفت اگرچه اعمال تیمار بنومیل سبب کاهش مقاومت به تاخوردگی شـــده اســـت، اما مقاومت به تاشـدگی کاغذهای پایه پیرسازی شده و کاغذ حاوی مرکب مازویی یکسـان است، بنابراین می‌توان گفت که تیمار بنومیل تـأثیر منفی بر مقـاومت تاخوردگی مرکب و کاغذ نداشـــته است.

جدول ۲- مقاومت به تاخوردگی نمونه‌های مورد بررسی

کد نمونه	جفت تاشدگی	کد نمونه	جفت تاشدگی
P	۸۴	PTB	۲۸
PA6	۲۷	PTBA6	۱
PA12	۱	PTBA12	۱/۵
G	۴	GTB	۱

طیف‌سنجی مادون قرمز با بازتاب کلی تضعیف‌شده (FTIR-ATR)

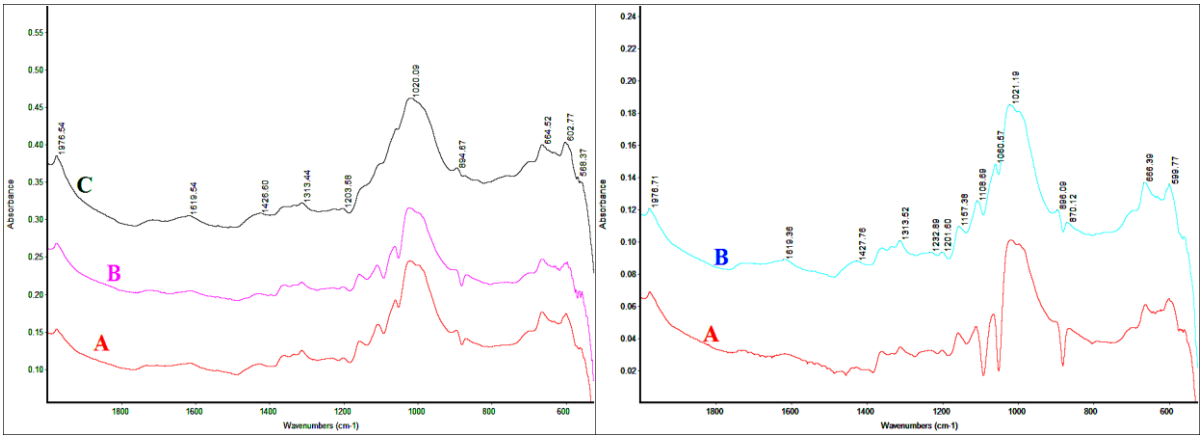
شکل ۴- الف طیف FTIR-ATR کاغذ پایه (طیف A) را نشـان می‌دهد که یک طیف معمول سلولز طبیعی است. پیک جـذبی در نـاحیه ۸۹۵ cm^{-1} مربوط به ارتعاش کشـــشـــی پیوندهای گلوکوزیدی (C-O-C) و معرف ســـاختار ســـلولز آمورف اســـت. افزودن بنومیـل (طیف B) بـه کـاغـذ تغییر محسوسی در طیف FTIR-ATR ایجاد نکرده است و اندکی در ناحیه ۱۰۲۶ cm^{-1} شـدت پیک زیاد شده است که مربوط به ارتعاش کشـــشـــی گروه‌های آمین آلیفاتیک (C-N) بنومیل اســت و نشـان می‌دهد که بنومیل توسط الیاف لیگنوسلولزی جذب شـده است. شکل ۴- ب، اثر پیرسازی به‌مدت ۶ روز (طیف B) و ۱۲ روز (طیف C) بر کاغذ پایه را نشان می‌دهد. به‌طور مقایســه‌ای مشـخص است که کاهش اندکی در شدت جذب در ناحیه ۱۱۱۲ cm^{-1} که مربوط به ارتعاش کشـــشـــی حلقه گلوکز بوده و شـــدت جذب در ناحیه ۱۰۵۹ cm^{-1} که مربوط به پیوند اتری (C-O-C) بین واحدهای گلوکز اســـت، روی داده اسـت که ناشـی از تخریب سلولز در اثر گرماست (Cheng *et al.*, 2016). در شکل ۴- ج طیف FTIR-ATR کـاغـذ پـایه (طیف A) و کاغذ پایه حاوی مرکب (طیف B) مقایســه شـده است. تفاوت دو طیف در پیدایش دو پیک در ناحیه ۶۰۱ و ۱۰۶۵ cm^{-1} و افزایش شـــدت پیک جذبی در ناحیه ۱۷۳۵ cm^{-1} اســـت. پیک جذبی ۱۰۶۵ cm^{-1} می‌تواند مربوط به گروه‌های کربونیل متصـــل به حلقه‌های آروماتیک باشـد و احتمالاً منشأ آن دوده مورداستفاده در مرکب است. پیـک جذبی در ناحیه ۱۷۳۵ cm^{-1} نیز مربوط به گروه‌های کربوکسیل (COOH-) همی‌سلولزهای موجود در صمغ عربی است که با توجه به مقدار کم مرکب مصرفی، شدت این پیک اندکی بیشتر شده است.



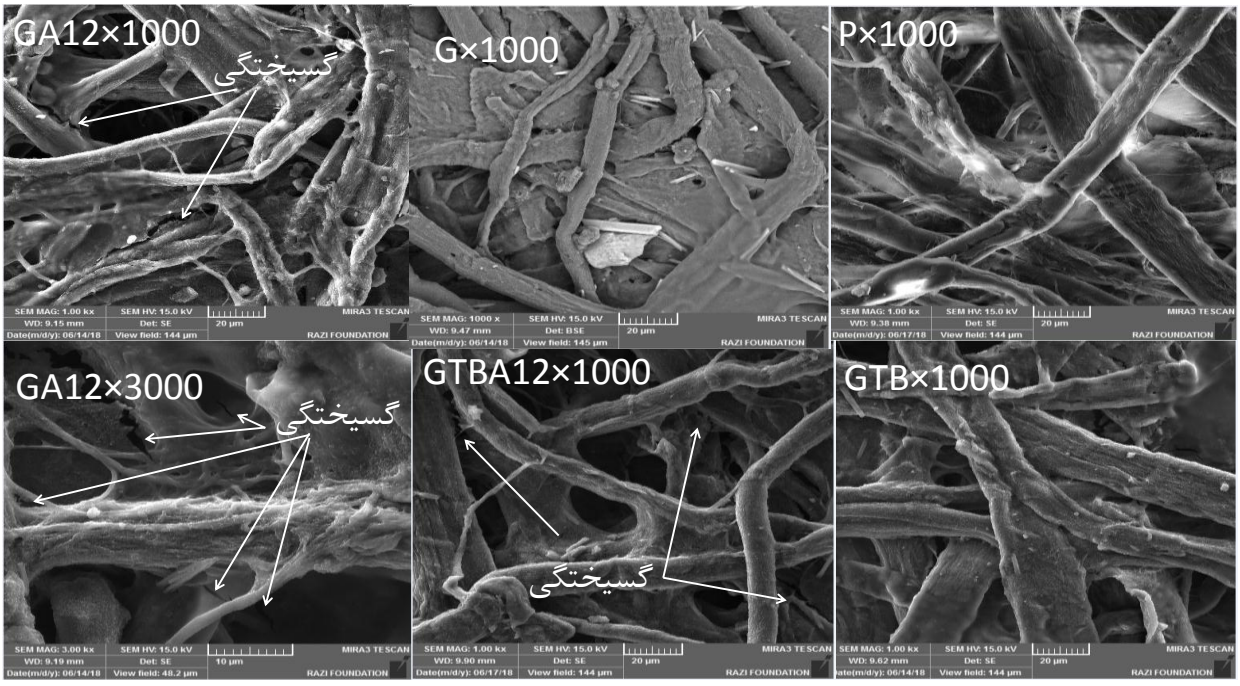
شکل ۴– الف، A: کاغذ پایه و B: کاغذ پایه تیمارشده با بنومیل، ب؛ اثر پیرسازی به مدت ۶ و ۱۲ روز بر کاغذ پایه: A؛ کاغذ پایه، B و C به‌ترتیب کاغذ پایه پیرسازی شده در ۶ و ۱۲ روز. ج؛ A؛ کاغذ پایه و B؛ کاغذ پایه حاوی مرکب، د؛ اثر پیرسازی به‌مدت ۶ و ۱۲ روز بر کاغذ مرکب: A؛ کاغذ پایه حاوی مرکب، B و C به‌ترتیب کاغذ پایه حاوی مرکب پیرسازی شده در ۶ و ۱۲ روز

اثر پیرسازی در دو زمان ۶ و ۱۲ روز بر کاغذ حاوی مرکب با مقایسه طیف‌های FTIR-ATR آنها در شکل ۴– د نشان داده شده است. مشخص است که پیرسازی باعث تغییر زیادی در طیف آنها نشده است. دو تغییر شامل کاهش شدت پیک در نواحی ۱۱۰۹ cm^{-1} و در ۸۹۵ cm^{-1} است که در اثر پیرسازی کاغذ پایه نیز به‌علت تخریب اندک سلولز در دمای تیمار مشاهده‌شده بودند.

شکل ۵– الف طیف‌های FTIR-ATR کاغذ حاوی مرکب مازو به‌صورت اولیه و تیمارشده با بنومیل را نشان می‌دهد. تقریباً هیچ تغییری در این طیف‌ها ایجاد نشده است. تغییر در طیف‌های FTIR-ATR مرکب حاوی بنومیل در اثر پیرسازی به‌مدت ۶ و ۱۲ روز نیز در شکل ۵ – ب نشان داده شده است. کاهش اندکی در شدت طیف جذبی در نواحی ۱۰۶۵، ۱۱۰۹ و ۱۱۵۹ cm^{-1} قابل مشاهده است که در پیرسازی کاغذ پایه نیز ملاحظه شد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که بنومیل سبب تشدید پیرسازی کاغذ و تغییر ساختاری و شیمیایی آن نشده است.



شکل ۵- الف (سمت راست)، **A**: کاغذ پایه حاوی مرکب مازو و **B**: کاغذ پایه حاوی مرکب مازو تیمارشده با بنومیل، ب (سمت چپ)، اثر پیرسازی به‌مدت ۶ و ۱۲ روز بر کاغذ پایه حاوی مرکب تیمارشده با بنومیل، **A**: کاغذ پایه حاوی مرکب تیمارشده با بنومیل، **B** و **C**: به‌ترتیب کاغذ پایه حاوی مرکب تیمارشده با بنومیل و پیرسازی شده در ۶ و ۱۲ روز



شکل ۶- تصویر **SEM** نمونه‌های کاغذ با تیمارهای مختلف مورداستفاده در این تحقیق

تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM)

شکل ۶ تصاویر SEM نمونه‌های مختلف مورد بررسی را با بزرگ‌نمایی مندرج در تصاویر نشان می‌دهد. شکل کاغذ پایه به‌عنوان شاهد با هزار بار بزرگ‌نمایی است (P×1000). افزودن مرکب به کاغذ پایه سبب ایجاد یک لایه کاملاً مشخصی بر روی کاغذ شده است (G×1000) که سبب افزایش مقاومت کششی آن شده است. پیرسازی نمونه G به مدت ۱۲ روز تغییراتی در ساختار کاغذ (GA12×1000) ایجاد کرده است که باعث تردشدن آن و گسیختگی‌هایی در آن شده است. تیمار کاغذ پایه حاوی مرکب با بنومیل

(GTB×1000) تغییری در ساختار و پیوندهای کاغذ ایجاد نکرده است. اما پیرسازی این نمونه (GTB) باعث ایجاد گسیختگی‌هایی در آن شده است که در دو بزرگ‌نمایی ۱۰۰۰ و ۳۰۰۰ برابر این گسیختگی‌ها به‌طور کاملاً مشخص دیده می‌شوند. بنابراین تغییرات ایجادشده در ساختار کاغذ ناشی از پیرسازی است و کاربرد بنومیل سبب تشدید آن یا تغییر ساختار کاغذ نشده است.

بحث

اثر مطلوب بنومیل در حفاظت از کاغذ در برابر عوامل مخرب قارچی قبلاً گزارش شده است (Chabavizadeh *et al.*, 2017) و در این تحقیق اثر تیمار بنومیل بر مرکب مازو در ابتدای اعمال و همچنین در اثر پیرسازی آن بررسی شد. در ابتدا مشخص شد که pH کاغذهای حاوی مرکب مازو اسیدی است که ناشی از ماده زاج با فرمول شیمیایی $KAl(SO_4)_2.12H_2O$ و همچنین اسید تانیک و اسید گالوتانیک موجود در ترکیب مرکب مازو است (Choi *et al.*, 2008). خاصیت شرایط اسیدی ناشی از حضور ترکیبات آلومینیوم در مرکب مازو سبب تشدید هیدرولیز کاغذ در جریان پیرسازی و درنتیجه کاهش شدید مقاومت کاغذ می‌شود که سبب ترد و شکننده‌شدن کاغذ و ایجاد گسیختگی‌هایی در آن می‌شود. این گسیختگی‌ها در بررسی میکروسکوپ الکترونی (تصاویر SEM نمونه‌ها) به‌طور واضح مشاهده شد. اعمال مرکب مازو سبب افزایش مقاومت کاغذ شد که این موضوع ناشی از صمغ عربی استفاده‌شده در هنگام ساخت مرکب است (Azadi Boyaghchi *et al.*, 2016). مقاومت به تاخوردگی کاغذ حساس‌ترین ویژگی کاغذ در برابر پیرشدگی است، ازاین‌رو، این ویژگی معیاری از تردشدن کاغذ در اثر پیرسازی و نشان‌دهنده شدت پیرشدن کاغذ در اثر عوامل مختلف است (Zou *et al.*, 1994) که در این مطالعه نیز در اثر پیرسازی به‌شدت کاهش داشت. با توجه به نتایج می‌توان گفت که بنومیل تأثیر نامطلوبی بر روی مرکب مازو نداشته است و تغییرات رنگی ایجادشده و گرایش مرکب به رنگ قهوه‌ای و کاهش مقاومت‌های کاغذ به‌دلیل قرارگرفتن مرکب مازو در شرایط پیرسازی تسریع‌شده است. همچنین نوع حلال مصرفی باید با دقت زیادی انتخاب شود تا این حلال اثر نامطلوبی بر کاغذ نداشته باشد.

منابع مورداستفاده

- Abdolalizadeh, M., Azadi Boyaghchi, M., Mohammadi Achachluei, M., and Bahremandi Poorfard, R., 2016. Study of effects of Tiophanate methyl and Carbendazim fungicides on paper structure by application of Fourier transform infrared spectroscopy. Journal of Research on Archaeometry, 2(1), 55-66.
- Abdolalizadeh, M., Azadi Boyaghchi, M. and Mohammadi Achachluei, M., 2017. Study the effects of thiophanate-methyl fungicide on aesthetic and structural properties of paper. Iranian Journal of Wood and Paper Science Research, 32(2), 261-274.
- Adelantado, C., Bello, C., Borrell, A. and Calvo, M.A., 2005. Evaluation of the antifungal activity of products used for disinfecting documents on paper in archives. Restaurator, 26(4), 235-238.
- Area, M.C. and Cheradame, H., 2011. Paper aging and degradation: recent findings and research methods. BioResources 6(4): 5307-5337.
- Arai, H., 2000. Foxing caused by fungi: twenty-five years of study. International Biodeterioration & Biodegradation, 46(3), 181-188.
- Azadi Boyaghchi, M., Afsharpour, M. and Hadadi, M., 2016. Iron gall ink: the study of its preparation, the corrosion process and methods of treatment. GANJINE-YE ASNAD, 26(2), 134-159.
- Bacílková, B., 2006. Study on the effect of butanol vapours and other alcohols on fungi. Restaurator, 27(3), 186-199.
- Biricik, Y., Sonmez, S. and Ozden, O., 2011. Effects of surface sizing with starch on physical strength properties of paper. Asian Journal of Chemistry, 23(7), 3151-3154.
- Čabalová, I., Kačík, F., Gojný, J., Češek, B., Milichovský, M., Mikala, O., Tribulová, T. and Ďurkovič, J., 2017. Changes in the chemical and physical properties of paper documents due to natural ageing. BioResources, 12(2), 2618-2634.
- Chabavizadeh, J., Ahmadi, H., Mohammadi Achachlouei, M. and Shirdavani, M., 2017. The minimum inhibitory concentration of benomyl for four fungal species on historical papers. Iranian Journal of Wood and Paper Science Research, 32(1),

- Mayil Hirawi, N., 1993. The Art of Bibliopegy in Islamic Civilization: A Collection of Articles on Penmanship Ink Making, Papers. Astan Quds Razavi, Mashhad, p.1048.
- Michaelsen, A., Pinzari, F., Barbabietola, N. and Piñar, G., 2013. Monitoring the effects of different conservation treatments on paper-infecting fungi. International Biodeterioration & Biodegradation, 84, 333-341.
- Mohammadi Achachluei, M. and Kouchakzaei, A., 2014. Characterization of fungi and their effect on documents and manuscripts in the archive of Malek National Library and museum. GANJINE-YE ASNAD, 23(4), 126-145.
- Moradkhani, Z., Abdollahkhan Gorji, M., Vahidzadeh, R., Roohi, S. and Mahmoodi, R., 2011. A study on the effect of conservation adhesives on the absorption and development of biological agents in the archival records of Iran. GANJINE-YE ASNAD, 21(2), 62-79.
- Przybysz, P., Dubowik, M., Kucner, M.A., Przybysz, K. and Buzała, K.P., 2016. Contribution of hydrogen bonds to paper strength properties. PloS one, 11(5), e0155809-e0155819.
- Purinton, N. and Waiters, M., 1991. A study of the materials used by medieval Persian painters. Journal of the American Institute for Conservation, 30(2), 125-144.
- Roman, C., Diaconescu, R., Scripcariu, L. and Grigoriu, A., 2013. Biocides used in preservation, restoration and conservation of the paper. European Journal of Science and Theology, 9(4), 263-271.
- Sahab, A.F., Ismail, S.A. and Darwish, S.S., 2007. Conservation study of benlate fungicide and its effect on cellulases and beta- glusidases of Fusarium oxysporum isolated from old documents. World Journal of Agricultural Sciences, 3(6), 741-746.
- Sahin, H. and Arslan, M., 2008. A study on physical and chemical properties of cellulose paper immersed in various solvent mixtures. International Journal of Molecular Sciences, 9(1), 78-88.
- Sequeira, S., Cabrita, E.J. and Macedo, M.F., 2012. Antifungals on paper conservation: An overview. International Biodeterioration & Biodegradation, 74, 67-86.
- Soltani, Z., Farahmand Borujeni, H. and Abed Esfehani, A., 2016. The impact of additive saffron on prevention of paper corrosion caused by Iron-Gall ink. Journal of Saffron Research, 4(1), 87-102.
- Soltani, Z., Farahmand Borojani, H., Abed Esfahani, A. and Ahmadi, H., 2015. The effects of additives on Iranian ink: henna and salt. GANJINE-YE ASNAD, 25(3), 128-148.
131-144.
- Cheng, S., Huang, A., Wang, S. and Zhang, Q., 2016. Effect of different heat treatment temperatures on the chemical composition and structure of Chinese fir wood. BioResources, 11(2), 4006-4016.
- Choi, K.H., Yoon, B.H. and Lee, M.K., 2008. The effect of alum and metals on paper aging. Journal of Korea Technical Association of The Pulp and Paper Industry, 40(5), 42-46.
- Elnaggar, A., Sahab, A. and Ismail, S., 2010. Microbial study of Egyptian mummies: an assessment of enzyme activity, fungicides and some mummification materials for the inhibition of microbial deterioration. E-Conservation, (16), 39-49.
- Emsley, A.M., Heywood, R.J., Ali, M. and Xiao, X., 2000. Degradation of cellulosic insulation in power transformers. Part 4: Effects of ageing on the tensile strength of paper. IEE Proceedings-Science, Measurement and Technology, 147(6), 285-290.
- Gallo, F., 1985. Biological Factors in Deterioration of Paper. ICCROM, Rome, 172 p.
- Havlínová, B., Katuščák, S., Petrovičová, M., Maková, A. and Brezová, V., 2009. A study of mechanical properties of papers exposed to various methods of accelerated ageing. Part I. The effect of heat and humidity on original wood-pulp papers. Journal of Cultural Heritage, 10(2), 222-231.
- Isabell, LH. 1997. The effect of thymol on paper, pigments and media. Abbey Newslett, 21(3), 39-43.
- Jablonsky, M., Hrobonova, K., Katuscak, S., Lehotay, J. and Botkova, M., 2012. Formation of acetic and formic acid in unmodified and modified papers during accelarated ageing. Cellulose Chemistry and Technology, 46(5), 331-340.
- Jablonský, M., Katuščák, S., Kačik, F. and Kačiková, D., 2011. Changes in newsprint paper during accelerated ageing. Cellulose Chemistry and Technology, 45(5), 405-411.
- Karbowska-Berent, J., Jarmiłko, J. and Czuczko, J., 2014. Fungi in fox spots of a drawing by Leon Wyczółkowski. Restaurator. International Journal for the Preservation of Library and Archival Material, 35(2), 159-179.
- Khalili Zonouz, M., 2018. Identification and control of damaging microorganisms in manuscripts of central Tabriz library, Iran. Conservation Science in Cultural Heritage, 18(1), 239-255.
- Khezripourarab, M., Hojjati, M. and Samavati, V., 2015. Effect of gum arabic and soybean soluble polysaccharide as coating agents on oil uptake and texture of French fries using response surface methodology. Journal of Food Research, 25(4), 623-638.

206.
- Velikova, T., Trepova, E. and Rozen, T., 2011. The use of biocides for the protection of library documents: before and now. 152-159. In Méndez-Vilas, A. (Ed.), Science against Microbial Pathogens: communicating current research and technological advances, Formatex Research Center, Badajoh, Spain, 691p.
- Zervos, S., 2010. Natural and accelerated ageing of cellulose and paper: A literature review. 393-402. In Lejeune, A. and Deprez, T., (Eds.), Cellulose: Structure and Properties, Derivatives and Industrial Uses. Nova Science Publishers, New York, 528p.
- Zou, X., Gurnagul, N., Uesaka, T. and 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.
- Strassberg, R., 1978. The use of fumigants in archival repositories. The American Archivist, 41(1), 25-36.
- Surmak, A., 2016. Study of discoloured iron-gall ink inscriptions–case of the Gradual of Lviv Benedictines from Krzeszow. CeROArt. Conservation, Exposition, Restauration d'Objets d'Art, No. EGG 5.
- Taheri, M.A. and Samanian, K., 2017. Examination of foxing spots on Mondares manuscript of Shahnameh. GANJINE-YE ASNAD, 27(3), 96-108.
- Teixeira, F.S., dos Reis, T.A., Sgubin, L., Thomé, L.E., Bei, I.W., Clemencio, R.E., Corrêa, B. and Salvadori, M.C., 2018. Disinfection of ancient paper contaminated with fungi using supercritical carbon dioxide. Journal of Cultural Heritage, 30,110-116.
- Van der Reyden, D., Hofmann, C. and Baker, M., 1993. Effects of aging and solvent treatments on some properties of contemporary tracing papers. Journal of the American Institute for Conservation, 32(2), 177-

The effect of Benomyl antifungal on the gall ink used in historical documents

M. Mohammadi Achachluei[1], F. Yousefi[2] and Y. Hamzeh[3 *]

1- Assistant Professor, Conservation of Historical and Cultural Properties, Faculty of conservation, Art University of Isfahan, Isfahan, Iran
2- M.Sc. Graduate, Conservation of Historical and Cultural Properties, Faculty of conservation, Art University of Isfahan, Isfahan, Iran
3*-Corresponding author, Professor, Department of Wood and Paper Sciences and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Shahid Chamran Blvd., Karaj, Iran, Email: hamzeh@ut.ac.ir

Received: April, 2019 Accepted: July, 2019

Abstract

Paper is a dominant tool that is traditionally used for recording human knowledge and cultural heritage. Paper as organic material is at risk of biodegradation processes by various microorganisms including fungi, which cause irreversible degradation, color modification and instability of the historical papers. Thus, the utilization of appropriate conservation methods and restoration treatments to minimize the adverse effects of fungi on historical papers have received great attention. Recently, Benomyl as an antifungal revealed a significant inhibitory effect on the fungal growth on the historical papers. In this study, the effect of Benomyl on gall ink as a popular and important ink used in cultural heritage was investigated. In a first step of the evaluation, the gall ink was prepared based on the historical recipes and then was implemented on surface on filter paper. The prepared samples were dipped into 100 ppm Benomyl-ethanol solution and aged after drying. The effect of Benomyl on gall ink was evaluated by the pH values of aqueous extracts, CIE Colorimetry, paper strengths, FTIR-ATR spectroscopy and SEM microscopy. Results indicated that the Benomyl in concentration of 100 ppm had no adverse effect on the gall ink and paper surface. However, dipping of paper in the Benomyl-ethanol solution resulted in a significant loss of paper strengths. In order to overcome this problem, it would be necessary to use a suitable solvent or another technique such as spraying surface application of Benomyl.

Keywords: Benomyl, fungicide, paper, restoration, treatment.