Archive of SID

بررسی تأثیرضد قارچ تیوفانات متیل بر کهنه‌سازی مرکب مازو کاغذهای تاریخی

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

[۱] فارغ‌التحصیل کارشناسی ارشد، گروه مرمت اشیا تاریخی و فرهنگی، دانشکده مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان. ایران

[۲] استاد، گروه صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

[۳] استادیار، گروه مرمت اشیا فرهنگی و تاریخی دانشکده مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران

مسئول مکاتبات:
f.yoosufy@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۷/۰۲
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۳/۰۹

چکیده

حفاظت و نگهداری از آثار کاغذی به‌عنوان میراث فرهنگی و تاریخی در مقابل عوامل آسیب‌رسان ازجمله میکروارگانیسم‌ها دارای اهمیت بالایی است. ضد قارچ تیوفانات‌متیل در غلظت PPM۲۰۰ می‌تواند بدون ایجاد تأثیرات منفی، قارچ‌های مخرب کاغذ را مهار کند. لازم است جهت تکمیل مطالعات انجام‌گرفته، تأثیر آن بر روی دیگر مواد به‌کاررفته در کاغذ ازجمله مرکب نیز بررسی گردد. در این پژوهش اثر ضدقارچ تیوفانات‌متیل بر مرکب مازو که از پرکاربردترین مرکب‌های تاریخ است، بررسی می‌شود. بدین منظور پس از ساخت مرکب و قراردادن لایه‌ای از آن در سطح کاغذ فیلتر، نمونه‌ها در محلول حاوی تیوفانات‌متیل–اتانول غوطه‌ور شدند. مطالعات آزمایشگاهی انجام‌شده پس از پیرسازی تسریعی نمونه‌ها شامل آزمون‌های pH متری، رنگ‌سنجی، مقاومت کششی و طیف‌سنجی ATR-FTIR و بررسی نمونه‌ها با تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی (SEM) است. طبق نتایج به‌دست‌آمده ضدقارچ تیوفانات‌متیل در غلظت PPM۲۰۰ باعث ایجاد تغییرات رنگی و روشن شدن مرکب شده است. بنابراین بهتر است در صورت استفاده از این ماده، تیمار به روش اسپری انجام گیرد. همچنین نتایج pH متری نشان داد که کاغذ مرکب به‌شدت اسیدی است و این امر موجب هیدرولیز شدن کاغذ و درنتیجه کاهش مقاومت آن شده است. نتایج کلی حاکی از این است که اگرچه این قارچ‌کش سبب محافظت کاغذ و مرکب در برابر حملات قارچ‌ها می‌شود، اما اثرات نامطلوبی بر مرکب مازو دارد که باید موردتوجه قرار گیرد.

واژگان کلیدی: تیوفانات‌متیل، مرمت کاغذ، حفاظت، ضدقارچ، مرکب مازو.

مقدمه

نسخ خطی و چاپی همچون آینه‌ای نه‌تنها فرهنگ و تمدن ملت‌ها را برای ما روشن می‌کند، بلکه اطلاعات زیادی از علوم و تاریخ را در اختیار متخصصین قرار می‌دهد. به علت اینکه مواد سازند کاغذ، مواد طبیعی زیست‌تخریب‌پذیر هستند و عوامل فیزیکی مانند نور، گرما و رطوبت باعث تخریب و تغییر خواص آن می‌شوند، حفاظت و مرمت نسخ خطی و چاپی اهمیت زیادی پیداکرده است. مفهوم مرمت در رابطه با آثار مختلف، متفاوت است و در آثار کاغذی نیز مفهوم پیچیده‌ای دارد. برای مثال؛ در برخی آثار زیبایی‌شناسی اثر اهمیت زیادی دارد، درنتیجه مرمتگر سعی می‌کند کمبودهای اثر، مواد و نقوش به‌کاررفته در آثار کاغذی را جبران کند. اما در برخی آثار دیگر جهت رسیدن به یکپارچگی اولیه، مسئله حفاظت در برابر آسیب‌ها دارای اهمیت بیشتری است. ازاین‌رو، نوع آسیبی که به اثر وارد می‌شود نوع مرمت و حفاظت آن را مشخص می‌کند[۱]. در آثاری که موردحملهٔ

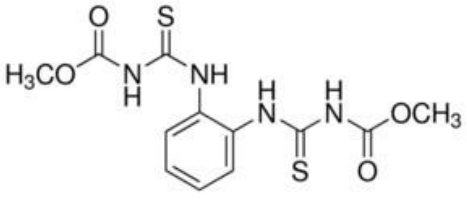
www.SID.ir

Archive of SID

میکروارگانیسم‌ها قرارگرفته‌اند و یا درخطر حملهٔ میکروارگانیسم‌ها هستند، مسئله حفاظت اهمیت بسزایی دارد. همچنین، ازجمله عواملی که حملهٔ میکروارگانیسم‌ها را به دنبال دارد، می‌توان به نوع مواد به‌کاررفته در کاغذ و اثرات گردوغبار اشاره کرد [۲].در اثر حملهٔ قارچ‌ها ساختار کاغذهای تاریخی تخریب‌شده و حالتی نمدی پیدا می‌کند و همچنین باعث کمرنگ‌شدن مرکب مازو و ایجاد لکه‌های قهوه‌ای رنگ به نام فاکسینگ می‌شود[۲، ۳، ۴].برای حفاظت و مرمت آثار کاغذی، روش‌های زیادی جهت حفاظت کاغذ در برابر میکروارگانیسم‌ها به‌کاررفته است که شامل دو گروه روش‌های فیزیکی و شیمیایی است. روش‌های انجماد، اشعهٔ گاما، محیط کم اکسیژن، پلاسما و استفاده از اشعهٔ ماوراءبنفش ازجمله روش‌های فیزیکی است. روش‌های شیمیایی نیز شامل استفاده از اکسید اتیلن، فرمالدهید، مشتقات فنل، تیمول، دی‌اکسید تیتانیوم و انواع روغن‌ها است. هر یک از این روش‌ها معایب و مزایایی دارد که پیش‌تر به تفصیل بیان‌شده است [۵، ۶، ۷، ۸]. تیوفانات متیل (با فرمول شیمیایی $C_{12}H_{14}N_4O_4S_2$)قابلیت انحلال در استون، متانول، استونیتریل را دارد و از سال ۱۹۶۰ برای قارچ زدایی استفاده می‌شود [۹، ۱۰]. برخی از منابع به سمی‌بودن تیوفانات متیل برای انسان اشاره می‌کنند [۱۱]. درحالی‌که در استاندارد ملی ایران شماره ۱۸۴۴۳ این ماده جزء سم‌های حاد به شمار نمی‌رود. همچنین به دلیل جذب زیاد در خاک، در آب‌های زیرزمینی نفوذ نمی‌کند[۱۲]. تیوفانات متیل به‌وسیله تابش نور UV به MBC(متیل بنزیمیدازول کربامات) تبدیل می‌شود و بدین ترتیب اثر ضد قارچی آن افزایش می‌یابد [۱۳، ۱۴].به‌طورکلی مادهٔ تیوفانات‌متیل در کشاورزی استفاده‌های گسترده‌ای دارد [۱۵، ۱۶، ۱۷]. مطالعاتی در زمینه تأثیر تیوفانات‌متیل بر روی موجودات زنده نیز انجام‌شده است، طبق نتایج اعلام‌شده این قارچ‌کش بر روی تیروئید و غده فوق کلیه جوندگان و DNAانسان تأثیر می‌گذارد [۱۸، ۱۹].Abdolalizade و همکاران (۲۰۱۷) تأثیر ضدقارچ تیوفانات متیل را در حفاظت آثار کاغذی مورد مطالعه قرارداد، نتایج آن‌ها نشان داد تیوفانات متیل در غلظت ppm۲۰۰، بدون این‌که تغییری در ساختار کاغذ ایجاد کند، باعث مهار قارچ‌های آسپرژیلوس‌نیجر، آسپرژیلوس فلاووس و پنیسیلیوم اس‌پی شده است [۲۰، ۲۱]. اما این بررسی تنها بر روی کاغذهای بدون نوشته انجام‌شده است. آنچه ارزش یک کاغذ را بالا می‌برد، نوشته‌ها و متون نگاشته شده بر آن است. خوشنویسان از مرکب‌های مختلفی در طول تاریخ استفاده کرده‌اند. یکی از مهم‌ترین این مرکب‌ها، مرکب مازویی است. مرکب مازویی انواع مختلفی دارد که پیش‌تر به معرفی انواع آن پرداخته‌شده است [۲۲]. در سال ۲۰۱۹ نیز Mohamadi Achachluei و همکاران تأثیر بنومیل بر روی مرکب مازو را مورد بررسی قرار داده و اعلام کردند که بنومیل در غلظت PPM۱۰۰ تأثیر منفی بر روی مرکب نداشته است[۲۳].در این پژوهش تأثیر ضدقارچ تیوفانات متیل در ساختار، مقاومت و تغییرات رنگی مرکب مازو در سطح کاغذ فیلتر مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

روش بررسی مورداستفاده در این تحقیق مشابه روش استفاده شده در تحقیق قبلی است [۲۳] و لذا به طور خلاصه توضیح داده می‌شود. جهت بررسی تأثیر ضدقارچ تیوفانات متیل استفاده شد که فرمول گسترده آن در شکل ۱ ارائه شده است. همچنین، به‌عنوان بستر مرکب مازو از کاغذ فیلتر بدون آهار و پرکننده (به شکل دایره با قطر ۱۸ سانتی‌متر، گرید ۵۸۹ با منافذ ۸-۱۰ میکرون، ضخامت ۰/۳۲ میلی‌متر و گرماژ ۱۴۰ گرم بر مترمربع) ساخت شرکت آلمان و برند Selecta استفاده شد.



شکل ۱- فرمول گسترده ضد قارچ تیوفانات متیل (sigmaaldrich)

www.SID.ir

Archive of SID

مرکب مازو نیز بر اساس دوبیتی معروف «هم سنگ دوده زاج است، هم سنگ هردو مازو/ هم سنگ هر سه صمغ است، وانگاه زور و بازو» تهیه شد [۲۴]. لذا، ۲ گرم زاج و ۴ گرم مازو را به‌صورت جداگانه در ۲۰۰ سی‌سی آب حرارت داده تا به حجم ۱۰۰ سی‌سی برسد. سپس مواد با ۲ گرم دوده و ۸ گرم صمغ عربی ترکیب شدند. در هر بار مرکب به میزان سه سی‌سی در سطح کاغذ به پهنای ۱۵×۱۵۰ میلی‌متر با قلم‌مو پخش شد تا پس از خشک شدن در محیط آزمایشگاه یک پوشش یکنواخت مرکب روی کاغذ تشکیل شود. برای تیمار نیز از مادهٔ تیوفانات متیل ۷۰٪ ساخت شرکت اکسیر کشاورز استفاده شد. محلول تیوفانات متیل با غلظت ۲۰۰ ppm در اتانول تهیه گردید و تیمار نیز به روش غوطه‌وری کاغذ به مدت ۱۲۰ ثانیه انجام شد و سپس نمونه‌ها در محیط آزمایشگاه قرار داده شدند تا حلال آن‌ها تبخیر و خشک شوند. نمونه‌های آماده شده شامل نمونهٔ کاغذ پایه و کاغذ-مرکب به‌صورت تیمارشده و تیمار نشده طبق استاندارد ISIRI به شمارهٔ ۴۷۰۶ به مدت ۱۴۴ ساعت و ۲۸۸ ساعت در دمای ۸۰ درجهٔ‌سانتی‌گراد و رطوبت ۶۵ درصد کهنه سازی شدند. در ادامه pH نمونه‌ها با استفاده از استانداردISIRI با شمارهٔ ۱-۳۵۶۸ و با استفاده از دستگاه pH دیجیتال metrohm744 انجام شد. تغییرات رنگی نیز بر اساس فاکتورهای*L*a*b با استفاده از دستگاه رنگ‌سنجی دستی AlphaColor Tector ساخت شرکت SaluTronMesstechnik GmbH موردبررسی قرار گرفت. تغییرات کلی رنگ (ΔE) نیز با استفاده ازرابطه ۱محاسبه شد [۲۵].

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (۱)$$

مقاومت کششی نمونه‌های تهیه شده به پهنای ۱۵ میلی‌متر با استفاده از دستگاه کشش‌سنج A215SD ساخت شرکت Shirley و بر اساس استاندارد ISIRI به شمارهٔ ۳-۱۴۴۷۱و پس از مشروط سازی نمونه‌ها در رطوبت ۵۰ درصد و دمای ۲۳ درجه سلسیوس انجام شد. همچنین، جهت اندازه‌گیری تغییرات شیمیایی و ساختاری کاغذ پایه و کاغذ-مرکب از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه thermo Nicolet 470 مجهز به بازتاب کلی تضعیف شده (FTIR-ATR) شرکت PIKE Technologies مدل MIRacle انجام شد. نمونه‌ها در محدودهٔ ۶۰۰ تا ۲۰۰۰ cm^{-1}مورد آنالیز قرار گرفتند. درنهایت برای مشاهدهٔ تغییرات ایجادشده در ساختار نمونه‌ها، تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ساخت شرکت Tescanمدل $Mira^3$ انجام گرفت. برای کسب نتایج دقیق‌تر اثر تیمار ضد قارچ تیوفانات متیل بر مرکب مازو، تیمارها در چهار گروه کاغذ – مرکب (شاهد)، کاغذ – مرکب کهنه سازی شده و تیمارشده باتیوفانات متیل (برای بررسی اثر فوری تیمار برمرکب کاغذهای قدیمی قابل تیمار با تیوفانات متیل)، کاغذ - مرکب تیمارشده با تیوفانات متیل و کهنه‌سازی شده (برای بررسی اثر تیمار بر مرکب کاغذهای جدید قابل تیماربا تیوفانات) و کاغذ - مرکب کهنه‌سازی شده و تیمارشده با تیوفانات متیل و کهنه سازی مجدد (برای بررسی اثر بلندمدت تیمار بر مرکب کاغذهای قدیمی تیمارشده با تیوفانات) تقسیم‌بندی شده و طبق جدول ۱ کدگذاری شده‌اند. برای هر تیمار و ارزیابی خواص حداقل پنج تکرار انجام شد که میانگین نتایج گزارش‌شده است.

نتایج

سنجش pH

عوامل زیادی در اسیدی شدن کاغذ تأثیر می‌گذارند، یکی از مهم‌ترین آن‌ها عوامل درونی و مواد مصرفی به‌کاررفته در کاغذ است. مرکب مازو اسیدی است و pH آب مقطر و محلول الکلی تیوفانات متیل به ترتیب ۷/۳ و ۶/۵ اندازه‌گیری شد.با کهنه سازی همین نوع کاغذ پایه، روند کاهش pH با افزایش زمان کهنه سازی مشاهده شده است[۲۳].در مرکب نیز تیوفانات متیل تأثیر چندانی بر اسیدی شدن کاغذ نداشته است و روند تغییرات pH جزئی ناشی از قرار گرفتن نمونه‌ها در شرایط کهنه سازی است (جدول ۲).به‌طورکلی آزمایش pH متری نشان داد که مرکب مازو اسیدی است که در دیگر مطالعات انجام شده نیز نشان داده شده که این امر ناشی از وجود اسید تانیک در مرکب مازو است [۲۶].

www.SID.ir

Archive of SID

جدول ۱- کدگذاری نمونه‌ها (G: مرکب مازو، A: کهنه سازی، TFM: تیمار با تیوفانات متیل، عدد: تعداد روز کهنه سازی)

کد تیمار	مدت‌زمان کهنه سازی	نوع تیمار
G	۰	کاغذ – مرکب (شاهد)
GA0TFM	۰	کاغذ – مرکب کهنه سازی شده و تیمارشده با تیوفانات متیل (بررسی اثر فوری تیمار بر مرکب کاغذهای تیمارشده با تیوفانات متیل)
GA6TFM	۶ روز	
GA12TFM	۱۲ روز	
GTFMA6	۶ روز	کاغذ - مرکب تیمارشده با تیوفانات متیل و کهنه‌سازی‌شده (بررسی اثر بلندمدت تیمار بر مرکب کاغذهای قدیمی تیمارشده با تیوفانات متیل)
GTFMA12	۱۲ روز	
GA12TFMA6	۶ روز	کاغذ - مرکب کهنه‌سازی‌شده (به مدت ۱۲ روز) و تیمارشده با تیوفانات متیل و کهنه سازی مجدد (بررسی اثر بلندمدت تیمار بر مرکب کاغذهای قدیمی تیمارشده با تیوفانات متیل)
GA12TFMA12	۱۲ روز	

جدول ۲- سنجش pH آزمونه‌های شاهد و تیمار شده با تیوفانات متیل در شرایط مختلف

کد تیمار	pH	L*	b*	a*	Delta E	شاخص مقاومت کششی (N)
G	3/63±0/18	28/3±1/4	3/63±0/18	-0/7±0/033	-	30/3±1/3
GA0TFM	3/58±0/16	28/5±1/43	3/58±0/16	-0/6 ±0/03	0/2±0/01	10/7±0/9
GA6TFM	3/61±0/15	28/6±1/41	3/61±0/15	-0/3±0/015	1/5±0/075	11/82±0/6
GA12TFM	3/75±0/17	28/4±1/46	3/75±0/17	-0/5±0/025	0/1±0/04	5/63±0/28
GTFMA6	3/67±0/16	29/8±1/47	3/67±0/16	-1±0/005	2/4±0/11	14/81±0/7
GTFMA12	3/59±0/15	29/2±1/5	3/59±0/15	-1/3±0/03	0/9±0/043	14/78±0/75
GA12TFMA6	3/67±0/18	28/6±1/43	3/67±0/18	-0/4±0/065	1/1±0/05	2/1±0/13
GA12TFMA12	3/65±0/14	28/1±1/42	3/65±0/14	-0/5±0/02	0/3±0/083	6/75±0/23

تغییرات رنگی

به‌طورکلی کهنه سازی باعث اکسید شدن و زرد شدگی کاغذ می‌شود[۲۵، ۲۷، ۲۸]. جدول ۲ تغییرات L* نمونه‌ها را نشان می‌دهد. نتایج به‌دست‌آمده از تأثیر تیمار تیوفانات متیل بر روی مرکب (تیمار GA0TFM) حاکی از آن است که این ماده باعث افزایش روشنی مرکب شده است و به نظر می‌رسد اعمال محلول تیوفانات متیل به میزان کمی باعث حل شدن مرکب می‌شود. همچنین مشاهده می‌شود که در اثر کهنه سازی میزان کدری مرکب کاهش یافته و نمونه روشن‌تر شده است. این روند تغییرات در همه نمونه‌های تیمارشده مشاهده می‌شود. به‌طورکلی می‌توان گفت که آفت‌کش تیوفانات متیل باعث روشن شدن مرکب مازو می‌گردد وکهنه سازی آن باعث روشنی بیشتر مرکب می‌شود.

با توجه به جدول ۲، می‌توان تأثیر تیمار تیوفانات متیل در فاکتور b* را مشاهده کرد. تیمار نمونه‌های دارای مرکب با تیوفانات متیل، ابتدا افزایش زردی و سپس با افزایش زمان کهنه سازی کاهش زردی مشاهده می‌شود. به‌طورکلی می‌توان نتیجه گرفت که مادهٔ تیوفانات متیل تأثیر چندانی بر فاکتور b* نداشته و حتی سرعت تغییرات مرکب مازو را پس از کهنه سازی کاهش داده است.

طبق نتایج به‌دست‌آمده از بررسی فاکتور a*، تیوفانات متیل بر روی مرکب مازو به میزان بسیار کمی (۰/۱) باعث گرایش نمونه به سبز شده است ودر اثر کهنه سازی سطح مرکب به سمت قرمزی رفته و با افزایش زمان کهنه سازی دوباره به مرحلهٔ پیش‌تر نزدیک‌تر شد. این روند در همه نمونه‌ها به‌صورت واضح مشاهده می‌شود. بنابراین تغییرات a* نیز حاصل کهنه سازی مصنوعی نمونه است و نتایج به‌دست‌آمده نشان می‌دهد که مادهٔ تیمار در فاکتور a* تغییرات معنی‌داری ایجاد نکرده است.

نتایج تغییرات کلی رنگی (ΔE) بیانگر آن است که تیوفانات متیل در مرکب مازو باعث ایجاد تغییراتی می‌شود

www.SID.ir

Archive of SID

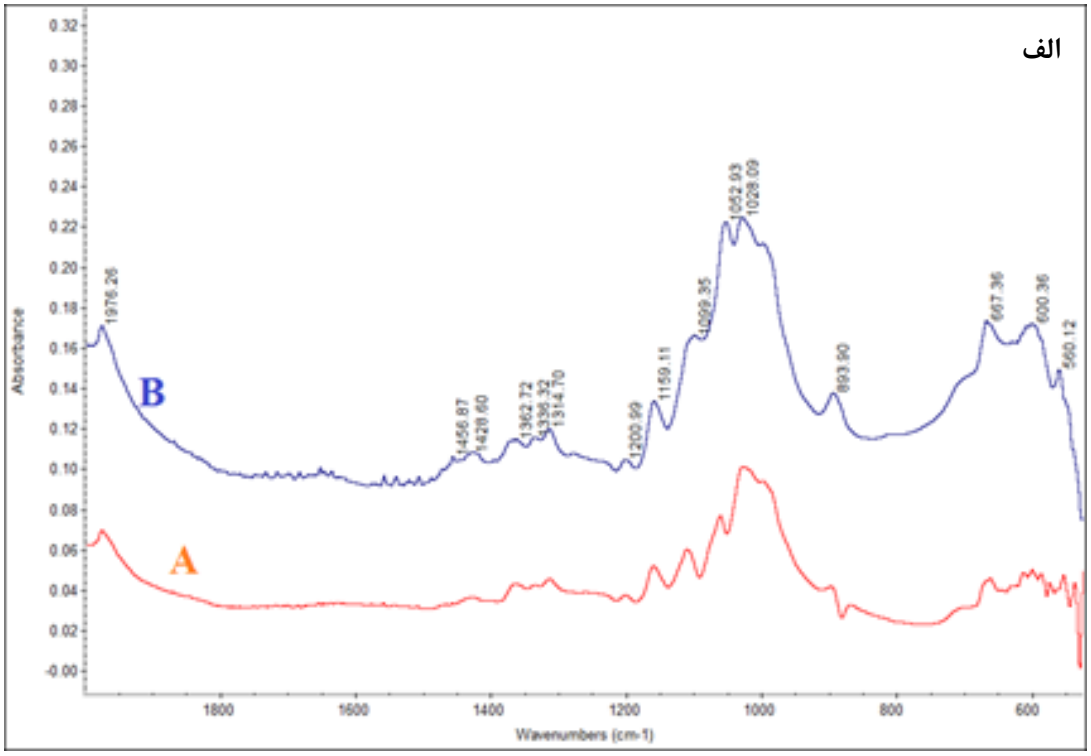
که با افزایش زمان کهنه سازی این تغییرات کاهش‌یافته است از طرف دیگر،کهنه سازی باعث تغییر رنگ مرکب مازو به رنگ قهوه‌ای می‌شود. بنابراین بخش زیادی از این تغییرات مربوط به‌قرارگرفتن کاغذ-مرکب در شرایط کهنه سازی است و تیوفانات متیل نیز تغییراتی در مرکب مازو ایجاد کرده است.

مقاومت کششی

علت اصلی آسیب‌های مکانیکی واردشده به کاغذهای تاریخی از بین رفتن استحکام فیبر و اتصالات بین فیبرهاست [۲۵، ۲۹]. با توجه به جدول ۲، مشخص است که تیمار کاغذ حاوی مرکب با تیوفانات متیل باعث کاهش مقاومت آن شده است که این موضوع می‌تواند ناشی از غوطه‌وری کاغذ در محلول تیوفانات متیل در اتانول باشد که سبب کاهش پیوندهای هیدروژنی بین الیاف می‌شود [۲۳]. با قرار دادن نمونه در شرایط کهنه سازی روند کاهش مقاومت آن تشدید شده است. بر این اساس می‌توان گفت، تیوفانات متیل سبب کاهش مقاومت کاغذ-مرکب می‌شود. اما از آنجایی‌که مقاومت کاغذ-مرکب بدون تیمار با تیوفانات متیل نیز در شرایط کهنه سازی کاهش‌یافته است [۲۳]، بخش زیادی از این کاهش مقاومت مربوط به قرارگرفتن نمونه در شرایط کهنه سازی است. یکی دیگر از عوامل کاهش مقاومت کششی، اثر کهنه سازی بر کاهش pH است که سبب تخریب سلولز و پیوندهای بین الیاف می‌گردد [۲۵].

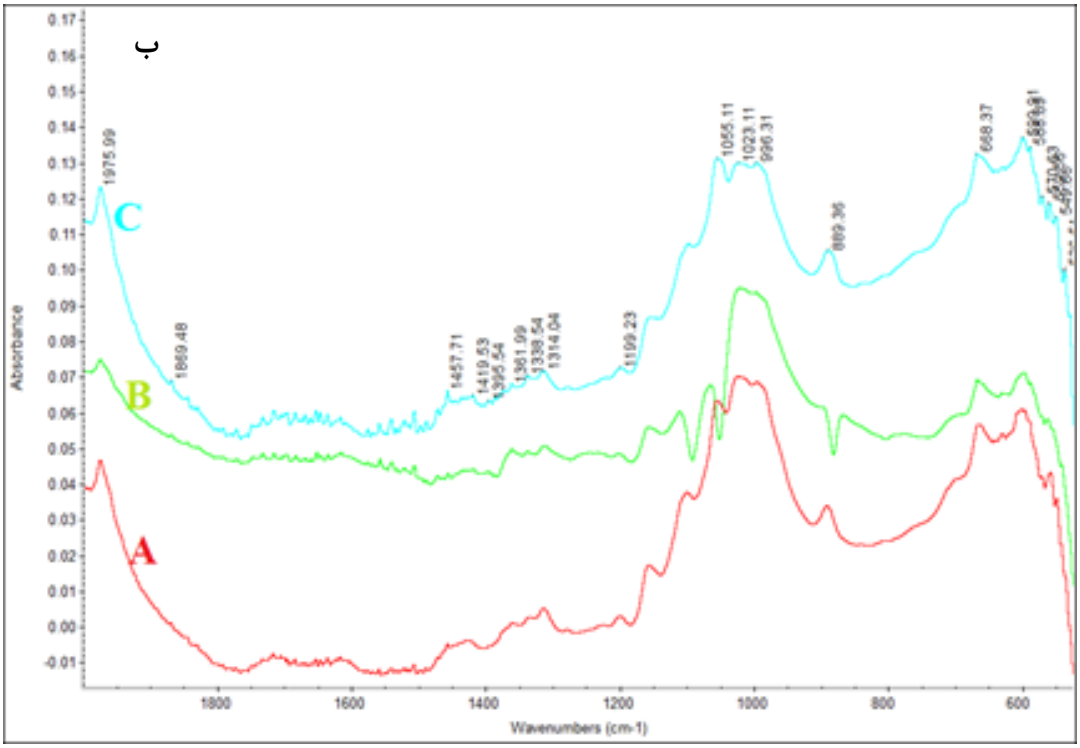
طیف‌سنجی FTIR

همان‌گونه که درپژوهش قبلی دیده شد، کهنه سازی سبب کاهش درجه پلیمریزاسیون سلولز و تضعیف شدن پیوندهای گلوکوزیدی می‌شود [۲۳].از طرفی افزایش زمان کهنه سازی تسریعی باعث اکسیداسیون و ایجاد و افزایش جذب در باندهای کربونیل (افزایش جذب ناحیهٔ 1550 تا cm^{-1} 1800 cm^{-1}) نیز می‌شود [۳۰].



www.SID.ir

Archive of SID

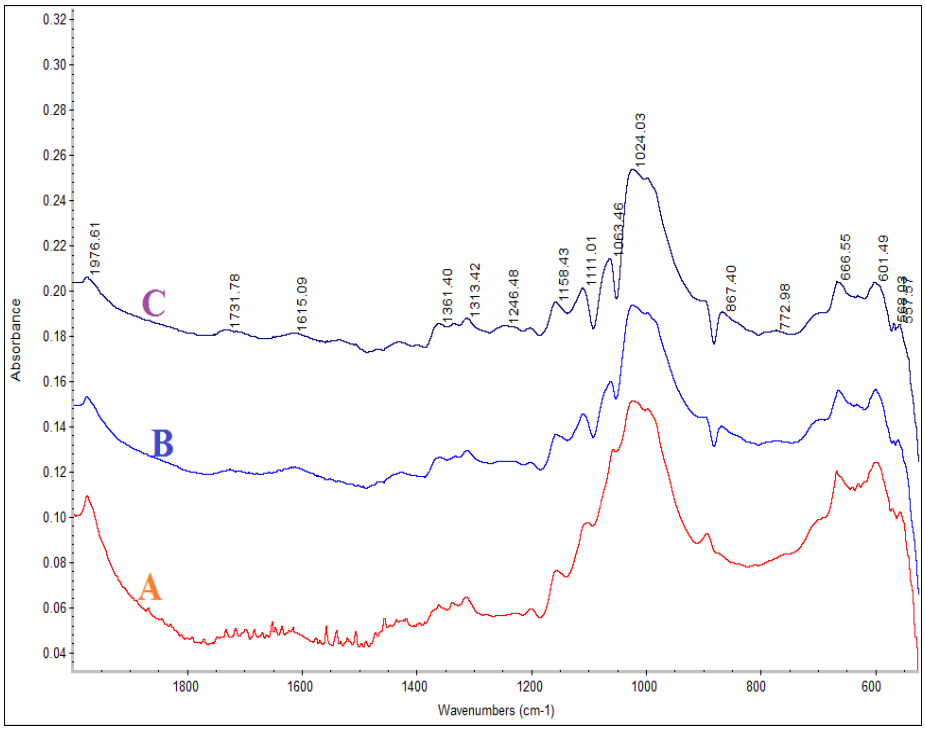


شکل ۲- الف،A: کاغذ مرکب مازو، B: مرکب مازوتیمار شده با تیوفانات متیل.ب،A: مرکب مازو تیمارشده با تیوفانات متیل،B: مرکب مازو کهنه‌سازی شده در ۶ روز،C: مرکب مازو تیمارشده و کهنه سازی شده در ۱۲ روز.

شکل ۲- الف تأثیر ضدقارچ تیوفانات متیل بر روی مرکب مازو را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، کاهش جذب در ناحیهٔ ۱۰۰۰ -۱۱۰۰ cm^{-1} مشاهده می‌شود. درناحیهٔ گروه کربونیل نیز کمی افزایش جذب و اکسید شدن کاغذ مشاهده می‌شود. تغییرات گروه OH را در جابجایی از ناحیهٔ ۸۶۲ cm^{-1} به ۸۹۲ cm^{-1} می‌توان مشاهده کرد. ضدقارچ تیوفانات‌متیل بر روی مرکب پس از کهنه سازی تغییراتی ایجاد کرده است (شکل ۲-ب). برای مثال تغییرات جذبی در منطقه ۱۰۰۰ – ۱۲۰۰ cm^{-1} آسیب در ساختار سلولز را نشان می‌دهد که می‌توان آن را به حمله اسیدی در منطقهٔ آمورف نسبت داد. در ناحیهٔ کربونیل‌ها کمی افزایش جذب مشاهده می‌شود که گویای اکسید شدن نمونه است. همچنین در ناحیه گروه‌های عاملی(جذب در منطقه 1200 cm^{-1} تا 1500 cm^{-1})، جابجایی پیک از ۱۴۲۸ cm^{-1} به ۱۴۱۹ cm^{-1} خمش CH_2 مشاهده می‌گردد. به‌علاوه، جابجایی پیک مربوط به کربوکسیل‌ها از ۸۷۰ – ۸۸۴ cm^{-1} وجود دارد که با کهنه سازی نمونه تیمارشده، شدت جذب این ناحیه ابتدا کاهش و سپس با افزایش زمان کهنه سازی افزایش می‌یابد.

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۳-A: مرکب مازو کهنه سازی‌شده،B: مرکب مازو کهنه سازی و تیمارشده با تیوفانات متیل،C: مرکب مازو کهنه‌سازی شده و تیمارشده با تیوفانات متیل و سپس کهنه سازی‌شده.

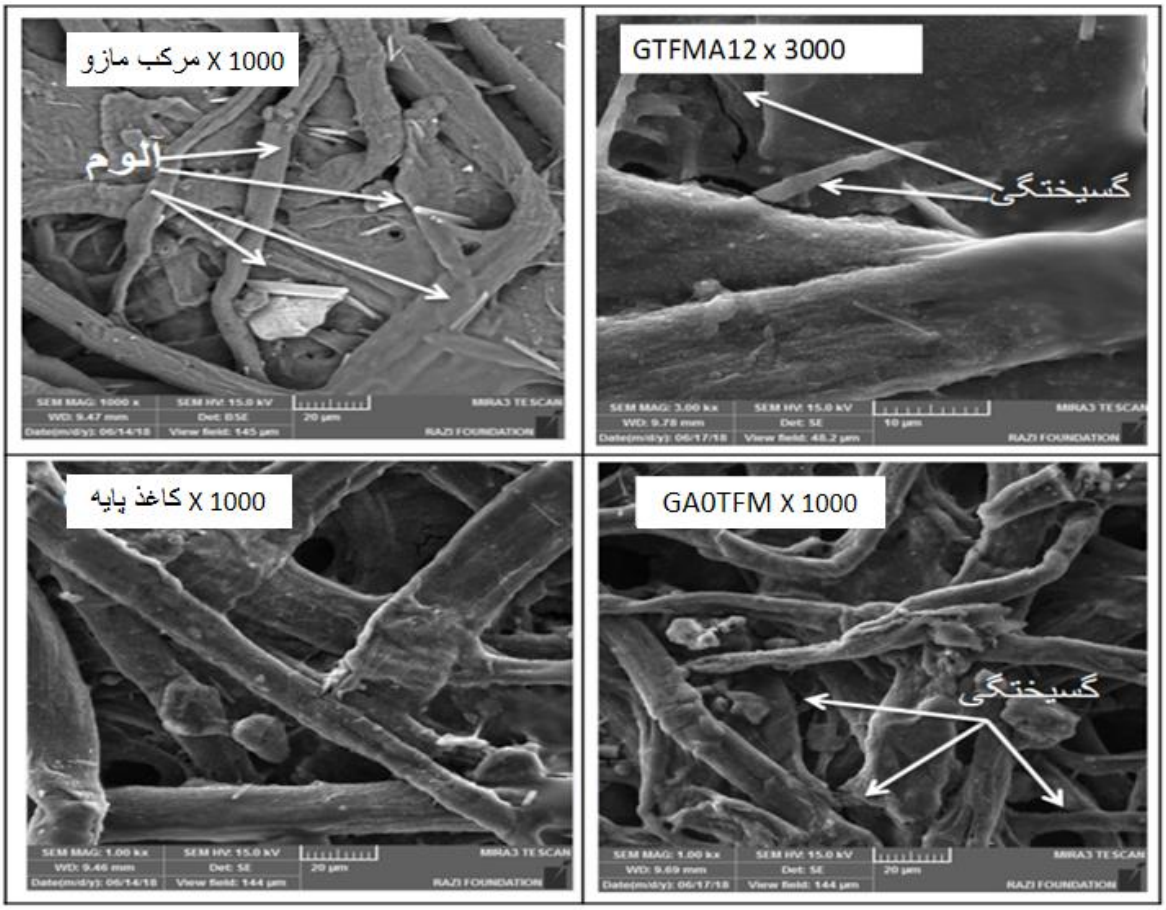
با مقایسه پیک‌های نمونه‌هایی که در دو مرحله تحت شرایط کهنه سازی قرارگرفته‌اند (شکل۳)، مشاهده می‌شود که کهنه سازی تغییر چندانی در محدوده کربونیل‌ها ایجاد نکرده است. اما در ناحیه ۱۰۰۰ – ۱۲۰۰ cm^{-1} که مربوط به گروه‌های آمورف است [۳۱]، افزایش جذب نسبت به نمونه کهنه‌سازی شده بدون تیمار مشاهده می‌گردد که با افزایش زمان کهنه سازی افزایش‌یافته که بیانگر تخریب هیدرولیزی سلولز است.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM)

در تصویر SEM حاصل از مرکب مازو ساختارهای فلزی استفاده‌شده در ساخت مرکب (سولفات آلومنیوم موجود در زاج) را به‌خوبی می‌توان مشاهده کرد (نمونه مرکب مازو). آلوم در محیط اسیدی هیدرولیز شده و با افزایش گروه‌های H^+ محیط باعث تخریب زنجیرهٔ پلیمری سلولز می‌شود [۳۲]. در مرکب تیمارشده با تیوفانات متیل(GA0TFM) شکاف‌های ریزی مشاهده می‌شود که عمق و تعداد شکاف‌ها پس از کهنه سازی افزایش‌یافته است (GTFMA12). مقایسه نمونه‌های مرکب تیمارشده و تیمارنشده پس از کهنه سازی می‌توان گفت که علت اصلی گسیختگی‌ها قرار گرفتن مرکب در شرایط کهنه سازی تسریع شده است.

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۶ - تصاویر SEM نمونه‌های کاغذ پایه، کاغذ-مرکب، کاغذ مرکب تیمار شده با تیوفانات متیل و کاغذ مرکب تیمار شده با تیوفانات متیل کهنه سازی شده

نتیجه‌گیری

تأثیرات مثبت تیوفانات متیل در آثار کاغذی برای حفاظت از آسیب‌های میکروارگانیسم‌ها پیش‌تر مورد بررسی قرارگرفته و به نتیجه مثبت رسیده است. در این پژوهش تأثیر آن بر روی مرکب مازو در زمان‌های کهنه سازی مختلف بررسی شد. آزمایش pH متری نشان داد که مرکب مازو به‌شدت اسیدی است که ناشی از وجود آلوم در مرکب مازو و هیدرولیز کاغذ و درنتیجه شکست پیوندهای سلولزی و درنتیجه ترد و شکننده‌شدن کاغذ شده است. این شکست‌ها در تصاویر میکروسکوپی به‌طور واضح مشاهده شد. مرکب مازو در اثر کهنه سازی باعث تغییرات رنگی شده و به رنگ قهوه‌ای گرایش پیدا می‌کند، اما مادهٔ تیوفانات متیل نیز باعث ایجاد تغییرات جزئی در رنگ نمونه‌های حاوی مرکب مازو شده است. بنابراین بهتر است جهت تیمار از روش اسپری استفاده شود. همچنین کاغذ - مرکب در طی مراحل تیمار تضعیف شده است (مطالعات FTIR) که بخشی از این تغییرات به دلیل استفاده از اتانول به‌عنوان حلال است که بهتر است از حلال مناسب‌تری استفاده شود. مقایسهٔ بین تیوفانات متیل و بنومیل (به‌عنوان نمونهٔ مشابه) نشان می‌دهد هر دو مادهٔ ضد قارچ جهت تیمار نمونه‌های تاریخی دارای مرکب مازو نسبتاً مناسب است. اما بر اساس آزمایش‌های انجام‌گرفته بنومیل تأثیرات منفی کمتری نسبت به تیوفانات متیل داشته است.

www.SID.ir

Archive of SID

منابع

[1] Zervos, S., And Alexopoulou, I., 2015. Paper conservation methods: a literature review. Cellulose, 22(5), 2859-2897.

[2] Galo, F., 1992. The role of biological agents in paper, Abediostad, A., Astana Quds Razavi Central Library Publications, Mashhad, 74 p. (In Persian)

[3] Arai, H., 2000. Foxing caused by fungi: twenty-five years of study. International Biodeterioration & Biodegradation, 46(3): 181-188.

[4] 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.

[5] Sequeira, S., Cabrita, E. J., and Macedo, M. F., 2012. Antifungals on paper conservation: An overview. International Biodeterioration & Biodegradation, 74, 67-86.

[6] Totolin, M. I., and Neamţu, I., 2011. Positive findings for plasma polymer (meth) acrylate thin films in heritage protective applications. Journal of Cultural Heritage, 12(4), 392-398.

[7] Hall, L. E., 1988. The Effects of thymol on paper, pigments, and media. In Papers presented at the fourteenth annual Art Conservation Training Programs Conference: May 4-6, 1988, Art Conservation Department, Buffalo State College (pp. 77-84).

[8] Mohamed, W. A., Mansour, M. M., and Salem, M. Z., 2019. Lemnagibba and Eichhornia crassipes extracts: Clean alternatives for deacidification, antioxidation and fungicidal treatment of historical paper. Journal of Cleaner Production, 219, 846-855.

[9] Vonk, J. W., and Sijpesteijn, A. K., 1971. Methyl benzimidazol-2-ylcarbamate, the fungitoxic principle of thiophanate-methyl. Pesticide science, 2(4), 160-164.

[10] Abdolalizadeh, M., Azadi Boyaghchi, M., Mohammadi Achachlouei, M., and BahremandiPoorfard, 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.

[11] Saquib, Q., Al-Khedhairy, A. A., Al-Arifi, S., Dhawan, A., and Musarrat, J., 2009. Assessment of methyl thiophanate–Cu (II) induced DNA damage in human lymphocytes. Toxicology in Vitro, 23(5), 848-854.

[12] Sharma, D. K., Verma, N. K., Suman, S., and Kashyap, R. K., 2015. Pulse polarographic determination of thiophanate methyl fungicide in relation to its soil adsorption study. Journal of Analytical Science and Technology, 6(1), 1-7.

[13] Kerk, G. V. D., 1973. Chemical and Biochemical Aspects of Systemic Fungicides. EPPO Bulletin, 2(10), 5-21.

[14] Buchenauer, H., Edgington, L. V., and Grossmann, F., 1973. Photochemical transformation of thiophanate-methyl and thiophanate to alkyl benzimidazol-2-yl carbamates. Pesticide Science, 4(3), 343-348.

[15] Veneziano, A., Vacca, G., Arana, S., De Simone, F., and Rastrelli, L., 2004. Determination of carbendazim, thiabendazole and thiophanate-methyl in banana (Musa acuminata) samples imported to Italy. Food chemistry, 87(3), 383-386.

[16] Vagelas, I., 2014. Diagnosis and management of Sclerotinia stem rot (white mould) of lentils in Greece. Archives of Phytopathology and Plant Protection, 47(10), 1209-1217.

www.SID.ir

Archive of SID

[17] Morteza, Z., Mousavi, S. B., Baghestani, M. A., and Aitio, A., 2017. An assessment of agricultural pesticide use in Iran, 2012-2014. Journal of Environmental Health Science and Engineering, 15(1), 1-8.
8] Maranghi, F., Macrì, C., Ricciardi, C., Stazi, A. V., Rescia, M., and Mantovani, A., 2003. Histological and histomorphometric alterations in thyroid and adrenals of CD rat pups exposed in utero to methyl thiophanate. Reproductive Toxicology, 17(5), 617-623.

[19] Saquib, Q., Al-Khedhairy, A. A., Al-Arifi, S., Dhawan, A., and Musarrat, J., 2009. Assessment of methyl thiophanate–Cu (II) induced DNA damage in human lymphocytes. Toxicology in Vitro, 23(5), 848-854.

[20] Abdolalizadeh, M., Azadi Boyaghchi, M., Mohammadypour, M., and Mohammadi Achachluei, M., 2017. The assessment of antifungal effect of Thiophanate-methyl on Paper destructive fungi and its application in conservation paper works. Iranian Journal of Wood and Paper Science Research, 32(3), 345-358.

[21] Abdolalizadeh, M., Azad-Boyaghchi, M., Mohammadi-Achachlouei, 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.

[22] Azadi boyaghchi., M, Afsharpour., M, 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.

[23] Achachluei, M. M., Yousefi, F., and Hamzeh, Y., 2019. The effect of Benomyl antifungal on the gall ink used in historical documents. Iranian Journal of Wood and Paper Science Research, 34(2), 276-289.

[24] MayilHirawi, N., 1993. The Art of Bibliopegy in Islamic Civilization: A Collection of Articles on Penmanship Ink Making, Papers. Astan Quds Razavi, Mashhad, p.1048. (In Persian)

[25] Jablonský, M., Katuščák, S., Kačik, F., and Kačiková, D., 2011. Changes in newsprint paper during accelerated ageing. Cellulose Chemistry and Technology, 45(5), 405.

[26] Dar, M. S., Ikram, M., and Fakouhi, T., 1976. Pharmacology of Quercus infectoria. Journal of Pharmaceutical Sciences, 65(12), 1791-1794.

[27] Bicchieri, M., Sementilli, F. M., and Sodo, A., 2000. Application of seven borane complexes in paper conservation. Restaurator 21(4): 213-228.

[28] Sanna, C., Sodo, A., Laguzzi, G., Mancini, G., and Bicchieri, M., 2009. Tert-butyl amine borane complex: an unusual application of a reducing agent on model molecules of cellulose based materials. Journal of Cultural Heritage, 10(3), 356-361.

[29] 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.

[30] Remazeilles, C., Rouchon-Quillet, V., and Bernard, J., 2004. Influence of gum Arabic on iron gall ink corrosion. Part I: A laboratory samples study. Restaurator 25(4): 220-232.

[31] Calvini, P.,AndGorassini, A., 2002. FTIR–deconvolution spectra of paper documents. Restaurator 23(1): 48-66.

[32] Jablonsky, M., Šima, J., and Lelovsky, M., 2020. Considerations on factors influencing the degradation of cellulose in alum-rosin sized paper. Carbohydrate Polymers, 116534.

www.SID.ir

Archive of SID

Investigation the effect of thiophanate-methyl on the ageing of gall ink of the historical papers

Abstract

The conservation and preservation of historical paper as cultural and historical heritage against harmful factors such as microorganisms is important. It was shown that the thiophanate methyl antifungal in 200 PPM concentration could inhibit destructive effect of several fungi on paper without negative effects. However, it is necessary to complete the studies by investigation the effect of thiophanate methyl on other materials used in historical paper, including inks.In this research, the effect of thiophanate methyl on gall ink as the most widely used ink in historical paper was studied.For this purpose, after the ink preparation and placing it on the paper surface, the samples were immersed in a solution containing thiophanate methyl, and the effect of accelerated aging on gall ink and treated gall ink were investigated by determination of pH, color, and tensile strength of paper as well as by FTIR-ATR spectroscopy and SEM microscopy. The pH results showed that the gall ink is highly acidic, which causes the acid hydrolysis reaction lowering the paper strength. Moreover, thiophanate methyl in concentration of 200 ppm brightens the color of the gall ink. Due to the adverse effect of paper immersion on paper strength, the treatment should be conducted by spray method. Overall, although thiophanate methyl could protect the historical papers against fungus, but it showed various adverse effects on the gall ink that should be considered.

Keywords: Thiophanate-methyl, Restoration, Conservation, Fungicide, Gall ink, Paper.

F. Yousefi[1*]
Y. Hamzeh[2]
M. Mohamadi Achachluei[3]

[1] M.Sc. Graduate, Conservation of Historical and Cultural Properties, Faculty of Conservation, Art University of Isfahan, Isfahan, Iran

[2] Professor, Department of Wood and Paper Sciences and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Shahid Chamran Blvd., Karaj, Iran

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

Corresponding author:
f.yoosufy@yahoo.com

Received: 2020/09/23
Accepted: 2021/05/30

www.SID.ir