

Study of Effects of Thiophanate methyl and Carbendazim Fungicides on Paper Structure by Application of Fourier Transform Infrared Spectroscopy

Mahboob Abdolalizadeh¹, Mehrnaz Azad-Boyaghchi², Mohsen Mohammadi-Achachlouei³, Rana Bahremandi-Poorfard⁴

¹M.A., Faculty of Conservation & Restoration, Art University of Isfahan, Isfahan, IRAN

^{2,3}Assistant Professor, Faculty of Conservation & Restoration, Art University of Isfahan, Isfahan, IRAN

⁴M.A. Department of Archaeometry, Faculty of Applied Arts, Tabriz Islamic Art University, Tabriz, IRAN

Abstract

Most of fungicides for prevention of biological degradation in historic papers, firstly have been used in the other scientific and industrial fields such as material preservation, agriculture and medical science. Other scientific fields have a great importance in the conservation of historic relics especially paper relics. Therefore, Thiophanate methyl and Carbendazim fungicides were studied for application in the conservation and restoration of paper relics. Each of these materials is one of most important and applied materials in agriculture which are effective against wide range of biological factors. Conservation material should not have intensive structural effects on paper relics. Accordingly, it is required to evaluate effects of Thiophanate methyl and Carbendazim treatments on paper. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) is one of most important methods for structural changes of paper. For the study, laboratory samples were prepared from filter paper. Samples were treated with Thiophanate methyl (dissolved in methanol) and Carbendazim (dissolved in distilled water) in 100ppm and 200ppm concentrations by spray method. Blank and treated samples were aged according to ISIRI4706 standard method for 288 hours. After aging, structural changes have been studied by application of Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Results showed that spectra of treated paper samples with Thiophanate methyl and Carbendazim have no structural deformation in both 100ppm and 200ppm concentrations. According to resulted spectra, it was clear that treatment materials have been added to paper but there was not any sign of paper degradation. Accelerated aging caused to production of carbonyl adsorption of the spectra in 1742 cm^{-1} . It was indicated decay of cellulose and presence of new degradation products which results to aesthetical change of paper. Aged samples compared with unaged ones did not show structural deformation in paper due to treatment materials and there was not any sign of breakdown in cellulose linkages. The both of 100ppm and 200ppm treated samples were without damage after accelerated aging. In general, the both treatments do not affect paper structure according to results of infrared spectra.

Keywords: Fungicide, Thiophanate-methyl, Carbendazim, Paper, FTIR, Conservation, Restoration.

* Corresponding author: mahboob9067@yahoo.com

ارزیابی تأثیر قارچ‌کش‌های تیوفانات متیل و کاربندازیم بر ساختار کاغذ با استفاده از طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه

محبوب عبدالعلی‌زاده^{۱*}، مهرناز آزادی بویاغچی^۲، محسن محمدی آچاچلوبی^۳، رعنا بهره مندی پور فرد^۴

۱. کارشناس ارشد مرمت آثار تاریخی و فرهنگی دانشگاه هنر اصفهان

۲. استادیار، حفاظت و مرمت آثار تاریخی، گروه مرمت اشیاء، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان

۳. استادیار، دکتری مرمت اشیاء فرهنگی و تاریخی، گروه باستان‌سنجی، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان

۴. دانشجوی کارشناسی ارشد باستان‌سنجی، دانشگاه هنر اسلامی تبریز

چکیده

با توجه به اینکه، اکثر روش‌های قارچ‌زدایی که برای پیشگیری یا توقف زوال بیولوژیکی کاغذهای تاریخی استفاده شده‌اند، ابتدا در دیگر زمینه‌های علمی و صنعتی همانند حفاظت مواد، کشاورزی و پزشکی مورد استفاده قرار گرفته‌اند، به همین دلیل قارچ‌کش‌های تیوفانات متیل و کاربندازیم که از پرکاربردترین و مهم‌ترین مواد مورد استفاده در کشاورزی هستند، جهت کاربرد در حفاظت و مرمت آثار کاغذی مورد ارزیابی قرار گرفتند. طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه (FTIR) یکی از روش‌های مهم در شناخت تغییرات احتمالی ایجادشده در ساختار کاغذ است. جهت ارزیابی ابتدا نمونه‌های آزمایشگاهی با استفاده از کاغذ فیلتر تهیه شدند. نمونه‌ها با محلول‌های تیوفانات متیل (محلول در متانول) و کاربندازیم (محلول در آب مقطر) در غلظت‌های ۱۰۰ppm و ۲۰۰ppm به روش اسپری تیمار شدند. سپس طبق استاندارد ISIRI ۴۷۰۶ به مدت ۲۸ ساعت پیرسازی شدند. پس از پیرسازی، تغییرات ساختاری با استفاده از طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که در طیف‌های حاصل شده از کاغذهای حاوی تیوفانات متیل و کاربندازیم، کاغذها پس از تیمار، در هر دو غلظت ۱۰۰ ppm و ۲۰۰ppm دچار تغییری در ساختار خود نشدند. پس از تیمار به‌وضوح مشخص گردید که هر دو مواد بر ساختار کاغذ اضافه‌شده‌اند ولیکن بر طبق طیف‌های حاصل، موردی مبنی بر تخریب ساختار نمونه مشاهده نگردید. بر اساس طیف کاغذ پیرسازی شده، پیرسازی تسریعی منجر به ایجاد جذب کربونیل در حدود cm^{-1} ۱۷۴۲۱ گشت که این امر نشانگر ایجاد تخریب در ساختار سلولز و حضور محصولات تخریب جدید بود که منجر به ایجاد تغییرات بصری در کاغذ می‌شود. کاغذهای تیمار شده پس از پیرسازی در مقایسه با کاغذهای تیمار شده بدون پیرسازی، تغییرات شدیدی مبنی بر تخریب ساختاری کاغذ ایجاد نکرده‌اند زیرا تغییری که نشانگر شکست پیوندهای سلولز باشد، رخ نداده و غلظت‌های ۱۰۰ppm و ۲۰۰ppm، هر دو پس از پیرسازی بدون تخریب بودند. به‌طور کلی بر اساس نتایج طیف‌های مادون‌قرمز، هر دو ماده مورد مطالعه ساختار کاغذ را تحت تأثیر قرار نمی‌دهد.

کلمات کلیدی: قارچ‌کش، تیوفانات متیل، کاربندازیم، کاغذ، FTIR، حفاظت، مرمت.

* نویسنده مسئول: مکاتبات: اصفهان، خیابان حکیم نظامی، چهارراه خاقانی، دانشگاه هنر اصفهان، صندوق پستی: ۱۷۴۴.

پست الکترونیکی: mahboob9067@yahoo.com

۱- مقدمه

آثار کاغذی به دلیل ماهیت آلی که دارند به راحتی مورد حمله می‌کروارگانسیم‌ها (انواع قارچ‌ها و کپک‌ها و باکتری‌ها) قرار می‌گیرند و به‌عنوان مواد غذایی از آن‌ها تغذیه می‌کنند. در صورت ایجاد محیط مناسب، این عوامل مخرب تکثیر یافته و رشد می‌کنند و آثار کاغذی را مورد هجوم قرار می‌دهند (عبدالله خان گرجی، ۱۳۸۳). مواد و روش‌های مختلفی در مقابله با عوامل بیولوژیکی وجود دارد که به کمک آن می‌توان با این عوامل مخرب مبارزه کرد. یکی از این روش‌ها که بسیار متداول است؛ استفاده از مواد شیمیایی با قابلیت اوقات زدایی است. برخی از قارچ‌کش‌های شیمیایی موجود شامل نمک‌های آمونیوم، اکسید اتیلن، الکل‌ها، آلدئیدها، فرمالدئید، گلو تار آلدئید، ترکیبات فنلیک، بیگوانیدها و غیره هستند که در آثار تاریخی اکسید اتیلن کاربرد بیشتری داشته است (Gutarowska, 2012).

با توجه به اهمیت فساد بیولوژیکی در کاغذ، مواد و روش‌های مختلفی جهت مقابله با عوامل بیولوژیکی توسط مرمتگران مورد آزمون قرار گرفته است. اکثر روش‌های قارچ زدایی که برای پیشگیری یا توقف زوال بیولوژیکی به‌وسیله‌ی قارچ‌ها استفاده می‌شوند، ابتدا در دیگر زمینه‌های علمی و صنعتی مورد استفاده قرار گرفته‌اند که می‌توان به حفاظت مواد، کشاورزی و پزشکی اشاره نمود. روش‌های قارچ زدایی ممکن است از طریق محدود کردن دسترسی قارچ به رطوبت و یا استفاده از مواد شیمیایی مایع یا گازی را شامل شود. روش‌های فیزیکی مانند کنترل دما، تابش اشعه، جریان هوا و غیره به کار گرفته شده‌اند؛ اما روش‌های فیزیکی برای مدت زیاد دوام نمی‌آورند. چراکه اثر فوری داشته و از خود پسماندی در اثر باقی نمی‌گذارند؛ اما ترکیبات شیمیایی حتی برای مدت محدودی هم از خود اثر حفاظتی بر جای می‌گذارند (Sequeira et al., 2012) و نسبت به روش‌های فیزیکی در مدت‌زمان بیشتری می‌تواند کاغذ را از گزند قارچ‌های مخرب مصون بدارد. انتخاب یک ماده‌ی مناسب در آفت‌زدایی آثار کاغذی نیازمند داشتن ویژگی‌هایی از قبیل عدم تأثیر سوء بر ساختار شیمیایی کاغذ است. بر همین اساس الزام مطالعه و بررسی‌های دقیق در انتخاب مواد وجود دارد.

با توجه به اهمیت حفاظت آثار کاغذی، نیاز به

شناخت مواد و روش‌های جدید با بیشترین مزایا و کمترین معایب در آفت زدایی آثار کاغذی ضروری به نظر می‌رسد. مکان‌هایی که آثار کاغذی در آن نگهداری می‌شود، نیازمند مواد آفت زدای مناسب و اصول و روش‌های استاندارد و کم تخریب هستند. امروزه تعداد زیادی ماده‌ی قارچ‌کش تولید می‌شود. این مواد در زمینه‌های مختلف می‌توانند کاربرد داشته باشند. مطالعه و شناخت چنین موادی که به‌صورت تخصصی در زمینه‌ی مبارزه با قارچ تولید و عرضه می‌گردند، حفاظتگر و مرمتگر را در تصمیم‌گیری صحیح و به‌کارگیری یک ماده‌ی مناسب در امر قارچ‌زدایی آثار کاغذی یاری می‌رساند.

موادی مثل اکسید اتیلن و تیمول که تاکنون در امر قارچ‌زدایی کاغذ بکار گرفته شده‌اند و نسبتاً کاربرد زیادی در مقایسه با سایر مواد در حفاظت آثار کاغذی دارند، بر اساس تحقیقات انجام‌گرفته، خود آسیب‌هایی را بر کاغذ تحمیل می‌کنند. آسیب‌های جبران‌ناپذیری مانند افزایش زردی، کاهش اسیدیته، تغییر رنگ و کاهش درجه‌ی پلیمریزاسیون که در نهایت منجر به از بین رفتن استحکام کاغذ می‌گردد (Sequeira et al., 2012; Hall, 1989). به همین خاطر، هم‌روژه شاهد انجام مطالعات گسترده‌ای در جهت مرتفع‌سازی مسئله موجود و پر کردن خلأ پیش رو، هستیم. تیوفانات متیل و کاربندازیم از قارچ‌کش‌های پر کاربرد گروه بنزیمیدازول است که بیشتر در زمینه‌ی کشاورزی جهت مبارزه با طیف وسیعی از قارچ‌ها به کار گرفته می‌شود. کاربرد این مواد در حفاظت و مرمت نیازمند مطالعه تأثیرات آن بر کاغذ است تا بتوان به‌درستی در مورد کارایی آن در حیطه حفاظت و مرمت آثار کاغذی قضاوت نمود.

هدف از کاربرد مواد قارچ‌کش کمک به حفاظت اثر و رفع عوامل آسیب‌رسان است تا بدین طریق عمر آثار تاریخی افزایش یابد. فلذا با عنایت بر این مسئله، در این پژوهش سعی بر آن شده تا این موضوع با روش آزمایشگاهی و با بکارگیری طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه و تحلیل ساختارهای کاغذ، مطالعه گردد و صلاحیت کاربرد تیوفانات متیل و کاربندازیم از جنبه‌ی ساختاری تعیین شود. ولیکن بخش دیگری که در ارتباط با تأثیرات مواد قارچ‌کش بر قارچ‌های آسیب‌رسان به مواد

کاغذی است، بر اساس نتایج به‌دست‌آمده در این پژوهش و استناد به این نتایج در مجالی دیگر انجام می‌گیرد.

۲- پیشینه‌ی تحقیق

مطالعاتی در مورد ترکیب ضد قارچ‌ها، نحوه‌ی کاربرد، عملکرد و اثرات آن بر مواد مورد درمان انجام گردیده است (Sequeira et al., 2012). رومن و همکاران (2013) 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 تست شده است (Velikova et al., 2011). پژوهشی تحت عنوان نظارت بر تیمارهای مختلف حفاظتی در کاغذهای آلوده‌شده به قارچ، با معرفی روش‌های معمول در قارچ زدایی آثار کاغذی، به سه روش درمانی در قارچ زدایی آثار کاغذی می‌پردازد. این سه روش عبارت‌اند از: روش فریز، اشعه‌ی گاما و بخار اکسید اتیلن (Michaelson et al., 2012). در پژوهشی دیگر تأثیر چند نوع الکل از جمله بوتانول، ایزوپروپانول و اتانول بر روی چند نوع قارچ و مواد کاغذی بررسی شد. در این پژوهش، آزمایش‌هایی جهت دست یافتن به اطلاعاتی درباره‌ی تأثیرات بخارات سه نوع الکل مورد مطالعه، در غلظت و دماهای مختلف بر روی قارچ انجام گرفت. نتیجه‌ی حاصل شده نشان می‌دهد که استفاده از غلظت بالای بخارات بوتانول (۹۵ درصد - ۸۹ درصد) آن‌هم در یک محفظه‌ی بسته رضایت‌بخش است ولیکن هر سه الکل باعث کم‌رنگ شدن مرکب شدند (Bacilkova, 2006). در مقاله‌ای با عنوان بررسی اثر ضد قارچی محصولات مورد استفاده برای ضدعفونی اسناد کاغذی در آرشیوها، به بررسی تأثیر دو نوع قارچ‌کش تجاری - که به‌عنوان ماده‌ی ضد قارچ ثبت و شناخته شده‌اند - و ترکیب ۳۰ به ۷۰ آب و الکل بر رشد قارچ پرداخته شده است. نتیجه حاصل شده بیانگر آن است که ترکیب آب و الکل به نسبت ۳۰ به ۷۰ در مدت ۶۰ روز نسبت به دو ماده‌ی دیگر بهتر عمل کرده و از رشد قارچ‌ها جلوگیری نموده است (Adelantado et al., 2005).

ترکیب آب و الکل، اثربخش‌تر از الکل خالی است. بالاترین تأثیر الکل در غلظت بین ۵۰٪ تا ۹۰٪ به دست می‌آید و به نوع الکل نیز بستگی دارد (Bacilkova, 2006). بررسی تأثیرات چند قارچ‌کش تجاری با نام‌های اکونازول، ارتوفنیل فنل، ایمازلیل و تیابندازول بر روی کاغذ نشان می‌دهد که قارچ‌کش‌های بررسی شده هیچ‌کدام به‌اندازه‌ی تیابندازول در قارچ‌زدایی خوب عمل نکردند. همچنین مانند دیگر مواد تست‌شده، فیلمی بر روی آثار باقی نگذاشت. در مورد اثرات تیابندازول روی کاغذ، کمی تغییر در درخشندگی رخ داده و درجه‌ی اکسیداسیون و مقاومت الیاف به‌طور عملی پس از پیرسازی مصنوعی کاغذ تغییر نکرد؛ اما اثر آن روی پارشمن، چرم و دیگر مواد هنوز تست نشده و باید حین کار با آن، باقی اسناد را از اتاق خارج کرد (Rakotonirainy et al., 1999).

نتایج به‌کارگیری کلرین دی‌اکسید به حالت گاز، در کنترل حملات قارچی آثار کاغذی، نشانگر پایین بودن خطرات کاربرد این ماده در درازمدت است. همچنین به دلیل سهولت استفاده، به‌صرفه بودن از لحاظ اقتصادی و داشتن توانایی لازم برای زدودن کپک حائز اهمیت است (Weaver-Meyers et al., 1998).

فابری و همکاران (1997)، به اثر ضد قارچ‌های مختلف در کنترل زوال بیولوژیکی ناشی از قارچ پرداخته است. بر این اساس، چند ماده از گروه‌های مواد آنتی-بیوتیک، ضد قارچ‌های آزولی و بازدارنده‌های سنتزی کیتین را مورد بررسی قرار داده و تأثیرات آن‌ها را بر روی چند نوع قارچ که در تخریب کاغذ نقش دارند سنجیده است. با توجه به نتیجه‌ی حاصل شده، بیشترین تأثیر در جلوگیری از رشد قارچ مربوط به گروه ضد قارچ آزولی است که در این گروه مواد میکونازول (Miconazole) و اکونازول (Econazole) بیشترین تأثیر بازدارندگی داشته‌اند. استفاده از داروهای هومیوپاتیکی نیز 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 با نام‌های Sulphur Iodatium 1000 (1M) و Petroleum

شدند (Lamberth and Dinges, 2012, p. 115). قارچ‌کش تیوفانات متیل از سال ۱۹۶۰ در قارچ زدایی مورد استفاده قرار گرفت (Hirschfeld et al., 2010, p. 262). این قارچ‌کش در مقابل بسیاری از قارچ‌های بیماری‌زا، فعال است از جمله: فوزاریوم اکسیسپروم، پنسیلیوم اس پی، آلترناریا اس پی و غیره (Bollen, 1972).

بنزیمیدازول‌ها از طریق رشد ساختارهای میکروسکوپی لوله مانند (Microtubule) مضر در سلول‌های قارچی عمل می‌کنند. در نتیجه از تقسیم سلولی صحیح جلوگیری می‌کند (Nauha et al., 2009, p. 2536). به عبارتی دیگر وجه مهم عملکرد آن، یک بازدارندگی تقسیم سلولی از طریق جلوگیری از پلیمریزاسیون توبولین و سنتز DNA، RNA و پروتئین است (Gisi et al., 2005; Van der Kerk, 1977). این ماده انعطاف‌پذیر بوده و قادر به تشکیل پیوند هیدروژنی چندگانه است. نقطه‌ی ذوب آن ۱۳۵-۲۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد است که این بی‌ثباتی به دلیل وجود پلی‌مورف‌های متعدد از تیوفانات متیل است و از طرف دیگر این فرم‌های مختلف، ترتیب پیوندهای مختلف هیدروژنی را نمایش می‌دهد. تیوفانات متیل در طول مصرف به بنزیمیدازول‌ها و به‌خصوص به کاربندازیم تبدیل می‌شود (Nauha et al., 2009). این قارچ‌کش در محیط‌های اسیدی پایدار است و به نور حساس بوده و در محیط‌های قلیایی نیز پایداری کمتری دارد. در دمای زیر ۵۰°C فرآورده‌ی فرموله شده بیش از دو سال پایدار است (استاندارد ملی ایران به شماره‌ی ۱۸۴۴۳). متابولیسم اصلی این قارچ‌کش MBC است. MBC نیز در اثر هیدرولیز (به‌ویژه در شرایط قلیایی) می‌تواند به 2-aminobenzimidazole با نیمه‌عمر ۵۴ روز با pH=۹ و دمای ۲۵°C متابولیز گردد (شکل ۲-۲) (Sandahl et al., 2000, p. 125).

روند تخریب و تبدیل تیوفانات متیل به MBC (کاربندازیم) در موارد مختلف مانند آب، گیاهان و حیوانات مشترک است. MBC یا کاربندازیم همان‌طور که قبلاً گفته شد، با نام [methyl benzimidazol-2-ylcarbamate] و با نام عمومی Carbendazim، خود یکی از

30 تأثیر بیشتری را نشان دادند. این داروها بی‌خطر بوده و اثرات زیان‌آور در کتاب ایجاد نمی‌کند. داروهای هومیوپاتیک برای انسان سمی نیستند (Garg, 1995). قارچ‌کش تیوفانات متیل (Thiophanate Methyl) از گروه بنزیمیدازول همراه با طیف وسیع فعالیت بر ضد بیماری‌های گیاهی است (Gisi et al., 2005). تیوفانات متیل به‌صورت بلورهای بی‌رنگ است (استاندارد ملی ایران به شماره‌ی ۱۸۴۴۳) این ماده معمولاً به حالت پودر یا غبار بکار می‌رود. فرمول شیمیایی آن C₁₂H₁₄N₄O₄S₂ است که قابلیت حل شدن در استون، سیکلوهگزانون، متانول، استونیتریل و اتیل استات را دارد (Krieger, 2010, p. 432). تیوفانات متیل، بر اساس تصویب ISO، نام عمومی برای (3-(o-phenylene)bis(4,4-dimethyl thioallphanate) است (sponsored jointly by FAO and WHO, 2006, p. 557). کاربندازیم (متیل-۲-بنزیمیدازول کاربامات) نیز یک قارچ‌کش سیستمیک در کنترل قارچ‌های بیماری‌زا در طیف وسیع است. به‌طوری‌که کاربندازیم به‌عنوان ماده‌ی قارچ‌کش در نقاشی، منسوجات، کاغذسازی، صنعت چرم و انبارداری مورد استفاده قرار می‌گیرد. از دیگر کاربردهای این ماده، می‌توان به حفاظت از میوه و کشاورزی اشاره نمود (Farag et al., 2011).

حلقه‌ی بنزیمیدازول (Benzimidazole) مابه‌ی اصلی تکرار شونده در طیف وسیعی از مواد آفت‌زدا مانند ضد باکتری‌ها، قارچ‌کش‌ها، کرم‌کش‌ها، و ضدویروس‌ها است و در زمینه‌ی کشاورزی و داروسازی کاربرد بسیار دارد. پنج قارچ‌کش مهم بنزیمیدازول عبارت‌اند از: بنومیل، کاربندازیم، تیابندازل، فوبریدازل و تیوفانات متیل (Lamberth and Dinges, 2012, p. 115). از سال ۱۹۴۰ تا ۱۹۷۰ شماری ترکیبات شیمیایی معرفی شده بودند که نشان‌دهنده‌ی پیشرفت بزرگی نسبت به قارچ‌کش‌های قدیمی غیر آلی بودند. از جمله این‌که مقدار کمی از آن‌ها تأثیر بیشتر و سمیت کمتری داشته و به‌راحتی توسط کاربران استعمال می‌شدند. در دهه‌ی ۱۹۶۰ تا ۷۰ توسعه‌ی تحقیقات سرعت یافت و قارچ‌کش‌های متعددی روانه‌ی بازار شد. در این دهه، اولین طیف وسیع قارچ‌کش‌های سیستمیک (Systemic) شامل تیابندازل در بازارها ارائه

شرکت مونکتل آلمان و طبق اصول ارائه شده در استانداردهای موجود آماده شده و نتایج مورد ارزیابی و تحلیل قرار داده شد.

قارچ کش تیوفانات متیل و کاربندازیم از شرکت ملی شیمی کشاورز قزوین تهیه گردید. با توجه به حلال‌های توصیه شده برای تیوفانات متیل، جهت تهیه‌ی محلول قارچ‌کش از متانول ساخت شرکت مرک (Merck) آلمان و برای کاربندازیم حلال آب مقطر استفاده شد. غلظت تعیین شده برای تیمار کاغذ، ۱۰۰ ppm و ۲۰۰ ppm بود که بر روی کاغذها اسپری گردید. هدف از تعیین این غلظت‌ها، بررسی تأثیر افزایش غلظت قارچ‌کش بر کاغذ است تا نتیجه‌ی افزایش غلظت بر ساختار مشخص گردد. با توجه به قدرت بسیار زیاد این مواد در قارچ زدایی در غلظت‌های پایین، غلظت‌ها در حد ppm تعیین شد از طرفی دیگر جهت مشاهده‌ی تغییرات و تأثیرات هر دو ماده بر ساختار کاغذ، غلظت‌های نسبتاً بیشتری نیز در نظر گرفته شد.

کاغذهای تهیه شده، طبق استاندارد ISIRI (استاندارد ملی ایران) به شماره‌ی ۴۷۰۶ به مدت ۲۸۸ ساعت، داخل آن Osk مدل Sstipe جهت پیرسازی انتقال داده شدند. طبق استاندارد ذکر شده، عملیات پیرسازی نمونه‌ها در دمای ۸۰°C و رطوبت ۶۵ درصد انجام گرفت. در مرحله‌ی نخست پیرسازی کاغذها بدون تیمار و سپس کاغذها بعد از تیمار در شرایط پیرسازی تسریعی قرار داده شدند.

جهت بررسی تغییرات در فرآیند 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 نرم افزار OMNIC استفاده گردید. لازم به ذکر است که تمامی نمونه‌ها در شرایط یکسان قرار داشتند. طیف نمونه‌ها در محدوده‌ی ۱-۶۰۰-۴۰۰ cm⁻¹ با تفکیک‌پذیری ۴ cm⁻¹ ثبت گردید. قبل از هر آنالیز، دستگاه با طیف هوا به‌عنوان زمینه، کالیبره می‌شد.

۴- تحلیل و ارزیابی نتایج

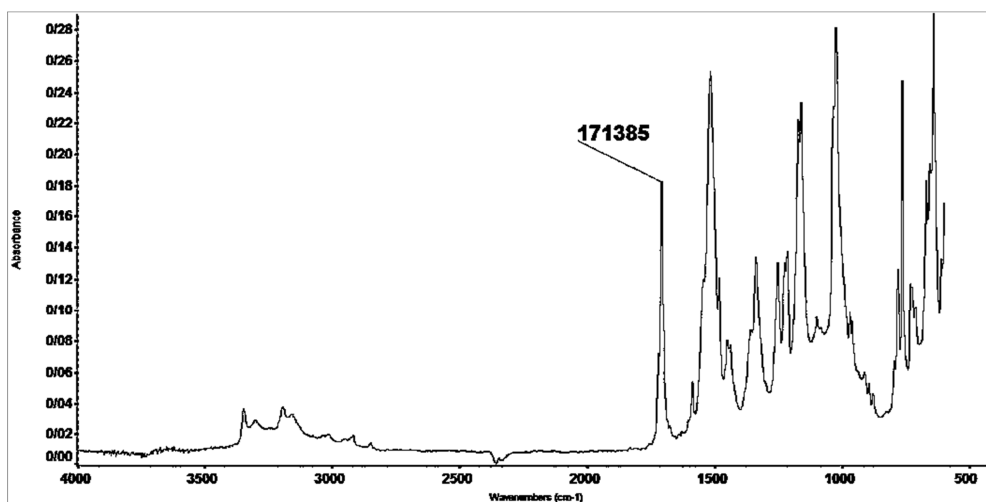
طیف کاغذ مورد بررسی قبل از هرگونه تیمار به‌عنوان شاهد در فرآیند مطالعه، اطلاعات مفیدی را در رابطه با رویدادهای ممکن در ساختار کاغذ در اختیار قرار داد. در

قارچ‌کش‌های سیستمیک از گروه بنزیمیدازول با کاربرد وسیع است (cycon et al., 2011, 574). خاصیت قارچ‌کشی تیوفانات متیل ممکن است در نتیجه‌ی تبدیل آن به MBC باشد (Vonk and Sijpesteijn, 1971; Courtney, 1977; Van der Kerk, 1977). در یک روش مشابه، خاصیت قارچ‌کشی تیوفانات ممکن است به سبب تبدیل آن به ethyl benzimidazol-2-ylcarbamate (EBC) باشد (Vonk and Sijpesteijn, 1971, 160).

در رابطه با شناسایی ساختار مواد، روش‌های آزمایشگاهی و دستگاهی متنوعی وجود دارد؛ اما جهت شناخت ساختار کاغذ و نیز تغییرات حاصل شده پس از طی فرآیندی خاص، از مهم‌ترین و مناسب‌ترین ابزارهای موجود، طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه است. به‌طوری‌که در مطالعه‌ی آثار کاغذی تاریخی از این سیستم آنالیزی استفاده می‌گردد. از این‌رو گوراسینی و همکاران (۲۰۰۸) از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه جهت شناسایی ساختار شیمیایی و ترکیبات موجود در کاغذهای تاریخی که در زمان ساخت بر آن افزوده شده استفاده کردند. ابراهیم و همکاران (۲۰۱۱) برای مقایسه و بررسی ساختار سلولز و چیتوسان، طیف‌سنجی مادون قرمز را بکار گرفتند و بررسی‌های خود را بر روی ساختارهای شیمیایی هردو ماده بر اساس طیف‌های حاصل شده انجام دادند. ابوالانین و همکاران (۲۰۱۲) از آنالیزهای میکرو رامن و طیف‌سنجی مادون قرمز در شناسایی ساختار اسناد کاغذی بهره گرفتند. آریا فر و همکاران برای بهینه‌سازی کربوکسی متیل سلولز در برابر عوامل میکروارگانیسم با استفاده از نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم به‌منظور ارتقاء کیفیت حفاظتی این پلیمر در مرمت اسناد کاغذی، در مطالعه‌ی خود در رابطه با تغییرات حاصل شده در ساختار کاغذ از طیف‌سنجی مادون قرمز استفاده کردند (آریافر و همکاران، ۱۳۹۴).

۳- مواد و روش‌ها

در این پژوهش، مطالعات به‌صورت آزمایشگاهی انجام گرفت. نمونه‌ها در چند مرحله و متناسب باهدف پژوهش تهیه گردیدند. بررسی تغییرات ساختاری کاغذ بر اساس نمونه‌های کاغذی با استفاده از کاغذ فیلتر M&N ساخت

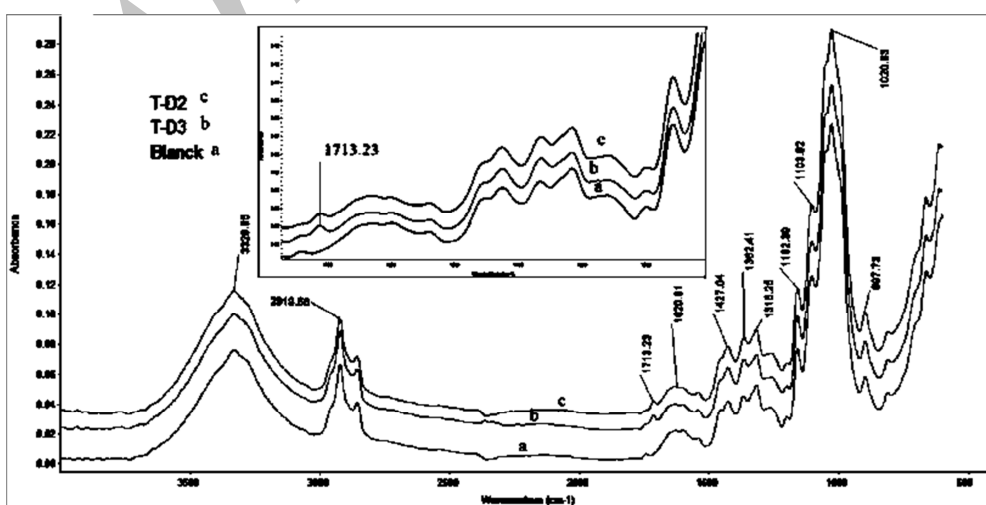


شکل ۲: طیف FTIR فرمولاسیون تجاری تیوفانات متیل (توپسین ام ۷۰٪)

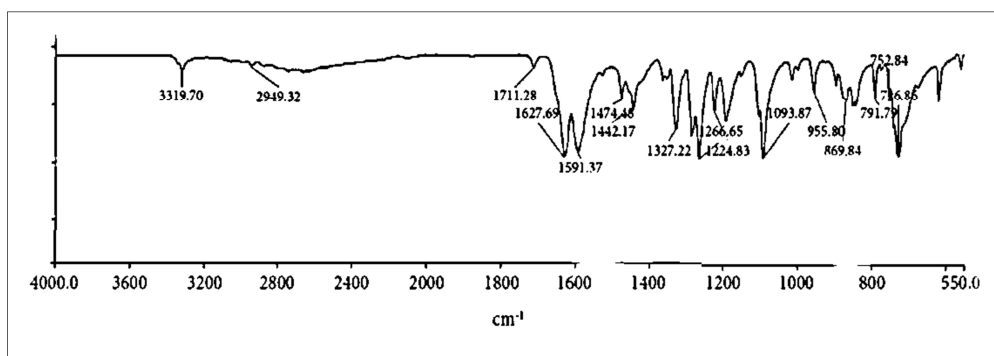
کششی و 726cm^{-1} حلقه‌ی هتروسیلیکی ارتعاشی و گروه C-H آروماتیک است (شکل ۴)، پس از تیمار کاغذ نوارهای جذبی کاربندازیم به سهولت قابل مشاهده است، در حدود 1716cm^{-1} که این نوار جذبی پیش‌تر در طیف کاغذ حاوی تیوفانات متیل نیز دیده شد و در این نمونه نیز پیک کربونیل موجود در ساختار کاربندازیم پس از تیمار، در هر دو غلظت (شکل ۶) در طیف کاغذ نمایان شده است. همان‌گونه که در شکل ۴ دیده می‌شود، در طیف کاربندازیم بیشترین پیک‌ها در بازه‌ی بین 550cm^{-1} تا 1800cm^{-1} تشکیل می‌گردد. با مقایسه‌ی طیف کاربندازیم با کاغذهای تیمار شده با همین ماده، تغییرات و تأثیرات

روی کاغذ است. شدت پیک حاصل شده در غلظت 200ppm نسبت به غلظت 100ppm مقدار جزئی بیشتر بوده و بر این اساس با افزایش غلظت ماده بر شدت پیک کربونیل نیز افزوده شده است.

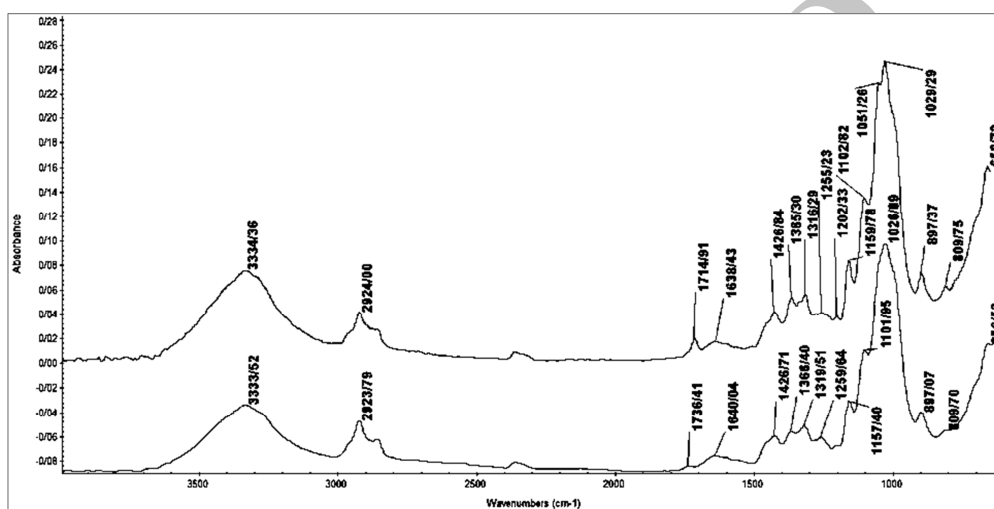
همین آزمون در رابطه با کاغذهای تیمار شده با کاربندازیم با توجه به باندهای مهم کاربندازیم در طیف FTIR که شامل گروه کششی $\text{C}=\text{O}$ در نوار جذبی cm^{-1} 1710 ، کششی N-H گروه ثانویه cm^{-1} 3320 ، کششی $\text{C}=\text{O}$ گروه 1627 و کششی $\text{C}=\text{N}$ و $\text{C}=\text{O}$ کششی آروماتیک و 1591cm^{-1} کششی آروماتیک و گروه‌های $\text{C}=\text{N}$ ، 1266cm^{-1} و 1093cm^{-1} گروه C-O



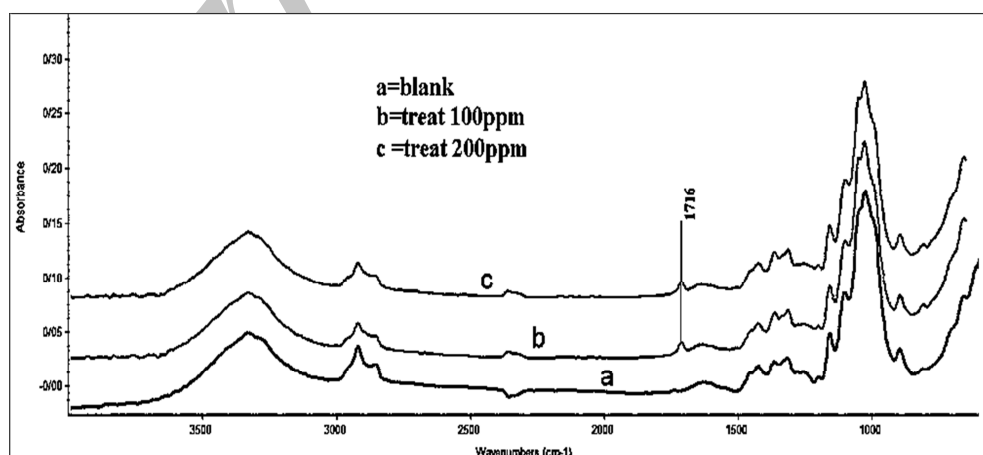
شکل ۳: طیف ATR-FTIR کاغذهای تیمار شده. در این شکل a کاغذ شاهد، b کاغذ حاوی تیوفانات متیل با غلظت 100ppm و c کاغذ حاوی تیوفانات متیل با غلظت 200ppm است.



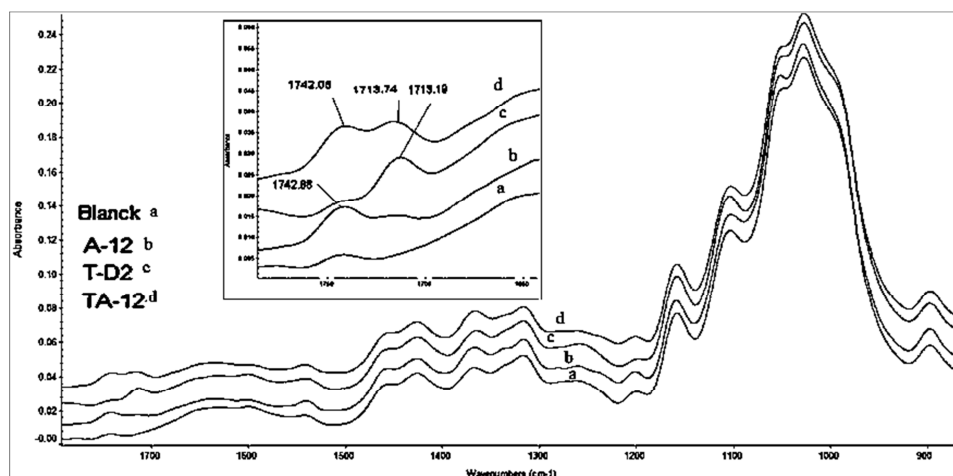
شکل ۴: طیف مربوط به قارچ‌کش کاربندازیم (Sanches et al., 2013)



شکل ۵: باندهای جذب‌شده در طیف ATR-FTIR کاغذ تیمار شده با غلظت ۲۰۰ ppm از ماده‌ی کاربندازیم و کاغذ بدون تیمار



شکل ۶: پیک تشکیل شده در کاغذهای تیمار شده با کاربندازیم (۱۷۱۶ cm⁻¹) که در هر دو غلظت ۱۰۰ ppm و ۲۰۰ ppm قابل مشاهده است

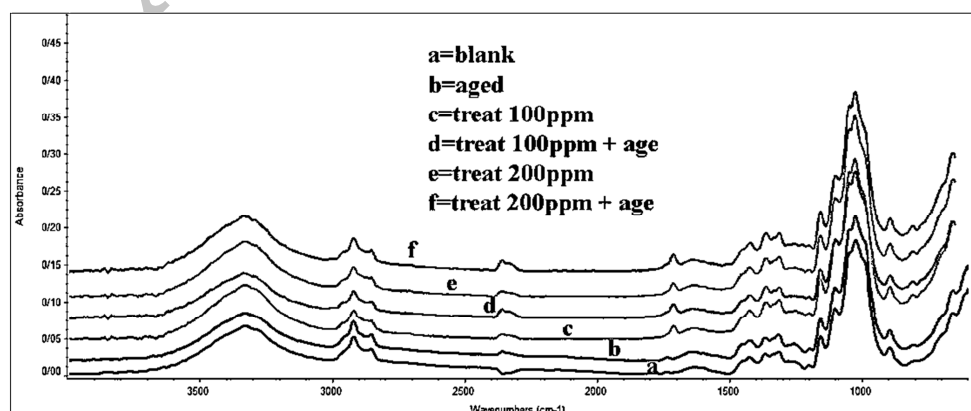


شکل ۷: مقایسه طیف ATR-FTIR کاغذهای تیمار و پیرسازی شده. در این شکل a کاغذ شاهد، b کاغذ پیرسازی شده به مدت زمان ۱۲ روز، c کاغذ حاوی تیوفانات متیل با غلظت ۱۰۰ ppm و d کاغذ حاوی تیوفانات متیل بعد از پیرسازی تسریعی به مدت زمان ۱۲ روز است.

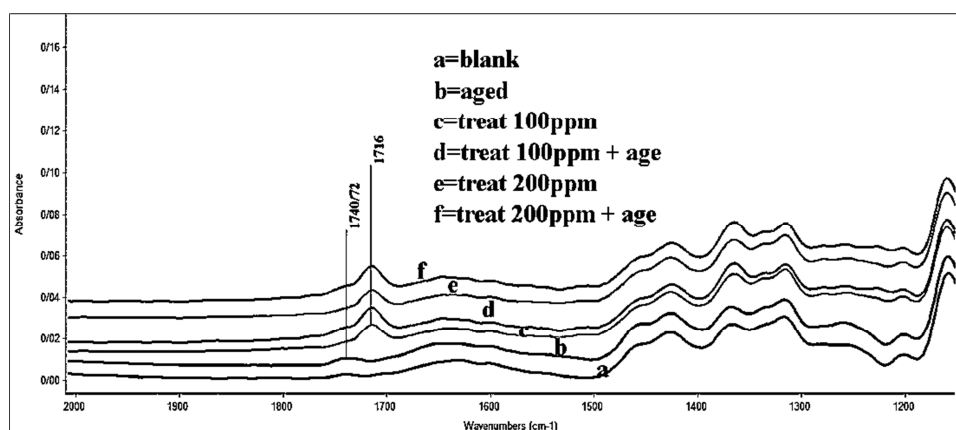
نداده است.

پس از پیرسازی نمونه‌ها به مدت زمان ۲۸۸ ساعت، در طیف مربوط به کاغذ که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، نوار جذبی جدید در 1742cm^{-1} تشکیل شده است. همان‌طور 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 مشاهده نشد (شکل ۷). البته تنها تغییر ایجاد شده در این نمونه‌ها در 1742cm^{-1} مربوط به گروه کربونیل بوده 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. بر این اساس

کاربندازیم بر طیف سلولز مشهود است. جذب‌های 1426cm^{-1} ، 1102cm^{-1} و 897cm^{-1} به نسبت کریستال به آمورف در ساختار سلولز بسیار حساس بوده و پهن شدن این باندها نشان‌دهنده‌ی ایجاد یک ساختار بی‌نظم‌تر هستند؛ بنابراین در مقایسه‌ی طیف‌های قبل و بعد از تیمار کاغذ با کاربندازیم (شکل ۵) در هر سه جذب مطرح‌شده هیچ‌گونه جابجایی مشاهده نمی‌گردد. شدت باندهای جذب‌شده پس از تیمار در 1316cm^{-1} و 1365cm^{-1} مقدار جزئی افزایش نشان داده و تغییر پیک 1640cm^{-1} به 1638cm^{-1} در کاغذ حاوی کاربندازیم نمایان است که در این محدوده گروه $\text{C}=\text{O}$ کششی و $\text{C}=\text{N}$ مربوط به حلقه‌ی هتروسیلیکی کاربندازیم قرار دارد. بر طبق باندهای جذب‌شده، تغییرات مهمی در نواحی کریستالی سلولز رخ



شکل ۸: طیف‌های کاغذ شاهد و تیمار قبل و بعد از پیرسازی



شکل ۹: پیک کربونیل در کاغذهای تیمار شده، قبل و بعد از پیرسازی

بررسی دقیق است که در مطالعه‌ای دیگر می‌توان به این مبحث پرداخت. نتایج آزمایشاتی که در این پژوهش بر ساختار کاغذ انجام گردید، نشان داد که ساختار کاغذ و یا به عبارتی ساختار سلولز، با قرارگیری در فرآیند پیرسازی تسریعی دچار تخریب می‌شود. این امر با تشکیل پیک کربونیل در طیف کاغذ پیرسازی شده اثبات گردید. طیف‌های ATR-FTIR کاغذ تیمار شده با تیوفانات متیل و کاربندازیم به‌وضوح نشست هر دو ماده را بر روی کاغذ نشان داد. همچنین تشکیل پیک کربونیل در محدوده‌ی نوار جذبی 1713 cm^{-1} مربوط به کاغذ حاوی تیوفانات متیل و 1716 cm^{-1} مربوط به کاغذ حاوی کاربندازیم که به ساختار شیمیایی مواد بستگی داشته، عدم تخریب ساختار کاغذ را پس از تیمار بیان می‌کند و این نتیجه در هر دو غلظت 100 ppm و 200 ppm تیوفانات متیل و کاربندازیم مشابه است. کاغذ تیمار شده با هر دو ماده، با قرارگیری در شرایط پیرسازی تسریعی دما و رطوبت، تغییری در شدت پیک‌های حاصل شده در برداشته و عدم تغییر شدت پیک کربونیل در هر دو ماده، بر عدم تخریب مواد پس از پیرسازی تسریعی دلالت می‌کند. به‌طور کلی، بر اساس هدف پژوهش، بررسی انجام‌شده در این مطالعه شامل بخش کوچکی از یک مطالعه‌ی گسترده است و بررسی‌های کامل و ارزیابی مواد موردنظر از دیگر جنبه‌ها که مربوط به تأثیر مواد بر آهار، چرم، مرکب، پارچه و دیگر عناصری که در آرشوها و کتابخانه‌ها در کنار آثار کاغذی وجود

این نتایج گویای عدم تأثیر تیوفانات متیل به‌عنوان ماده قارچ‌کش، در فرآیند تخریب ساختاری کاغذ پس از پیرسازی تسریعی است.

شکل‌های ۸ و ۹ نیز مربوط به نتایج تیمار کاربندازیم با غلظت‌های 100 ppm و 200 ppm است. بدین معنی که این تیمار قبل و بعد از پیرسازی تغییر شدیدی را نشان نمی‌دهد. این مسئله نشانگر عدم تأثیر تخریبی کاربندازیم در طول پیرسازی است که در نوار جذبی 1716 cm^{-1} پس از تیمار در نمونه‌ها دیده می‌شود و بیانگر عدم تغییرات در طول پیرسازی است. این مسئله در سایر نوارهای جذبی مربوط به اجزای ساختاری کاغذ نیز وجود داشته و تغییرات ایجادشده در نمونه کاغذ بدون تیمار پیرسازی شده نیز دیده می‌شود که بیانگر تغییرات ناشی از پیرسازی مربوط به کاغذ است؛ یعنی تیمار صورت گرفته تأثیری درین فرآیند نداشته است.

۵- نتیجه‌گیری

قارچ‌کش‌های تیوفانات متیل و کاربندازیم که هر دو از خانواده بنزیمیدازول بوده و به‌عنوان مواد قارچ‌کش تخصصی در زمینه‌ی زدایش و رفع بیماری‌های قارچی ثبت گردیده و از لحاظ قارچ‌کشی ثابت شده‌اند، به‌طوری که قدرت تأثیر آن‌ها بسیار گسترده بوده و قادر به کنترل گونه‌های مختلف قارچ‌های مخرب هستند؛ بنابراین، تأثیرگذاری این مواد بر قارچ‌های موجود در آرشوها مسلم است. ولیکن میزان مؤثر آن‌ها نیازمند

منابع لاتین

- Aboul-Enein, Y., Bunaciu, A. A., Udriștioiu, F. M., & Tanase, I. G. (2012). Application of micro-Raman and FT-IR spectroscopy in forensic analysis of questioned documents. *Gazji University Journal of Science*, 25(2), 371-375.
- 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.
- Bollen, G. J. (1972). A comparison of the in vitro antifungal spectra of thiophanates and benomyl. *Netherlands Journal of Plant Pathology*, 78(2), 55-64.
- Ciolacu, D., Kovac, J., & Kokol, V. (2010). The effect of the cellulose-binding domain from *Clostridium cellulovorans* on the supramolecular structure of cellulose fibers. *Carbohydrate research*, 345(5), 621-630.
- Courtney, G. F. (1977). Stability of thiophanate-methyl in aqueous dispersion. *Pesticide Science*, 8(3), 211-213.
- Cycon, M., Wojcik, M., & Piotrowska-Seget, Z. (2011). Biodegradation kinetics of the benzimidazole fungicide thiophanate-methyl by bacteria isolated from loamy sand soil. *Biodegradation*, 22(3), 573-583.
- 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.
- Farag, A., Ebrahim, H., ElMazoudy, R., & Kadous, E. (2011). Developmental toxicity of fungicide carbendazim in female mice. *Birth Defects Research Part B: Developmental and Reproductive Toxicology*, 92(2), 122-130.
- 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 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.
- Gorassini, A., Calvini, P., & Baldin, A. (2008, June). Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR) analysis of historic paper documents as a preliminary step for chemometrical analysis. In *Atti del Congresso: Multivariate Analysis and Chemometry Applied to Environment and Cultural Heritage*, second ed., Ventotene, Italy (pp. 1-4).

دارند و نیز تأثیرات آن‌ها بر گونه‌های مختلف قارچ مخرب کاغذ، در مجالی دیگر می‌تواند صورت گیرد؛ زیرا اولین گام در این مطالعه اثبات عدم تأثیر مخرب مواد بر ساختار سلولز بود. حال با توجه به نتایج ایجادشده، بخش دیگر مطالعه که بر تأثیر مواد به قارچ‌های مخرب اشاره دارد با استناد بر نتایج این پژوهش، قابل اجرا است.

سپاسگزاری

نویسنده بر خود لازم می‌دارد از مدیر گروه محترم مرمت آثار تاریخی و مسئولین آزمایشگاه دانشکده‌ی مرمت و حفاظت دانشگاه هنر اصفهان که فضای مناسب و امکانات آزمایشگاهی مورد نیاز برای انجام این پژوهش را در اختیار اینجانب گذاشتند، تشکر و قدردانی نماید.

منابع فارسی

- استاندارد ملی ایران ۱۸۴۴۳. ۱۳۹۲. آفت‌کش‌ها - قارچ‌کش‌ها - تیوفانات متیل - ویژگی‌ها، مؤسسه‌ی استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران. (Institute of Standards and Industrial Research of Iran).
- استاندارد ملی ایران ۴۷۰۶. ۱۳۷۷. روش تسریعی در کهنه شدن کاغذ و مقوا در دمای ۸۰ درجه‌ی سلسیوس و رطوبت ۶۵ درصد، مؤسسه‌ی استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران. (Institute of Standards and Industrial Research of Iran).
- عبدالله خان گرگی، مهناز. ۱۳۸۳. دستورالعمل حفاظت و نگهداری آثار کاغذی، پیام بهارستان، شماره‌ی ۴۴: ۴-۱۶.
- میره‌کی، فرشاد، و شاکری، علیرضا. ۱۳۹۲. بررسی خواص میکروکریستالین سلولز به‌دست آمده از ساقه پنبه و پوست کنف، *مجله‌ی صنایع چوب و کاغذ ایران*، سال چهارم، شماره‌ی دوم، ۲۳-۳۲.
- آریا فر، علی‌اصغر، سامانیان، کوروس، و افشار پور، مریم. ۱۳۹۴. بهینه‌سازی کربوکسی متیل سلولز در برابر عوامل میکروارگانیسم با استفاده از نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم به‌منظور ارتقاء کیفیت حفاظتی این پلیمر در مرمت اسناد کاغذی، *مجله گنجینه اسناد*، شماره ۹۷: ۱۴۱-۱۱۶.

- Gutarowska, B., Skora, J., Zduniak, K., & Rembisz, D. (2012). Analysis of the sensitivity of microorganisms contaminating museums and archives to silver nanoparticles. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 68, 7-17.
- 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.
- 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.
- Ibrahim, M., Osman, O., & Mahmoud, A. A. (2011). Spectroscopic analyses of cellulose and chitosan: FTIR and modeling approach. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 8(1), 117-123.
- Lamberth, C., & Dinges, J. (Eds). (2012). *Bioactive Heterocyclic Compound Classes: Pharmaceuticals*. John Wiley & Sons.
- Michaelsen, A., Pinzari, F., Barbabietola, N., & Piñar, G. (2012). Monitoring the effects of different conservation treatments on paper-infecting fungi. *International Biodeterioration & Biodegradation*
- 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.
- Pesticide residues in food: (2006). toxicological evaluations, sponsored jointly by FAO and WHO, with the support of the International Programme on Chemical Safety / Joint Meeting of the FAO Panel of Experts on Pesticide Residues in Food and the Environment and WHO Core Assessment Group, Rome, Italy, 3-12 October 2006.
- 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.
- Sanches, N. B., Pedro, R., Diniz, M. F., da Costa Mattos, E., Cassu, S. N., & Dutra, R. D. C. L. (2013). Infrared spectroscopy applied to materials used as thermal insulation and coatings. *Journal of Aerospace Technology and Management*, 5(4), 421-430.
- Sandahl, M., Mathiasson, L., & Jönsson, J. Å. (2000). Determination of thiophanate-methyl and its metabolites at trace level in spiked natural water using the supported liquid membrane extraction and the microporous membrane liquid-liquid extraction techniques combined on-line with high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 893(1), 123-131.
- 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.
- Vonk, J., & Sijpesteijn, A. K. (1971). Methyl benzimidazol-2-ylcarbamate, the fungitoxic principle of thiophanate-methyl. *Pesticide Science*, 2(4), 160-164.
- 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), 455-458.