پژوهه باستان‌سنجی

مقاله پژوهشی
سال دوم، شماره اول، بهار و تابستان ۱۳۹۵، ۵۵-۶۶

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۲/۲۳
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۶/۰۲

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

محبوب عبدالعلی‌زاده[1*]، محسن محمدی آچاچلویی[2]، رعنا بهره‌مندی پور فرد[3]

۱. کارشناس ارشد مرمت آثار تاریخی و فرهنگی دانشگاه هنر اصفهان
۲. دکتری مرمت آثار تاریخی و فرهنگی، عضو هیئت‌علمی دانشگاه هنر اصفهان
۳. دانشجوی کارشناسی ارشد باستان‌سنجی دانشگاه هنر اسلامی تبریز

چکیده

با توجه به اینکه، اکثر روش‌های قارچ زدایی 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 ۲۸۸ 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 حاصل‌شده از کاغذهای حاوی تیوفانات متیل و کاربندازیم، کاغذها پس از تیمار، در هر دو غلظت ppm ۱۰۰ 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-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 تیمارشده 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. به‌طورکلی بر اساس نتایج طیف‌های مادون‌قرمز، هردو ماده موردمطالعه 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 به‌راحتی موردحمله‌ی میکروارگانیسم‌ها (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 آفات زدایی است. برخی از قارچ‌کش‌های شیمیایی موجود شامل نمک‌های آمونیوم، اکسید اتیلن، الکل‌ها، آلدئیدها، فرمالدئید، گلوتارآلدئید، ترکیبات فنلیک، بیگیوآنیدها 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 قرارگرفته است. اکثر روش‌های قارچ زدایی که برای پیشگیری یا توقف زوال بیولوژیکی به‌وسیله‌ی قارچ‌ها استفاده می‌شوند، ابتدا در دیگر زمینه‌های علمی و صنعتی مورداستفاده قرارگرفته‌اند 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 درزمینه‌ی 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 گرفته‌شده‌اند 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، همه‌روزه شاهد انجام مطالعات گسترده‌ای در جهت مرتفع‌سازی مسئله موجود و پر کردن خلأ پیش رو، هستیم. تیوفانات متیل و کاربندازیم از قارچ‌کش‌های پرکاربرد 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 مادون‌قرمز 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 (Michaelsen et al., 2012). در پژوهشی دیگر تأثیر چند نوع الکل ازجمله 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 حاصل‌شده 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 ــ که به‌عنوان ماده‌ی ضد قارچ ثبت و شناخته شده‌اند ــ و ترکیب ۳۰ به ۷۰ آب و الکل بر رشد قارچ پرداخته شده است. نتیجه حاصل‌شده 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، ایمازالیل و تیابندازول بر روی کاغذ نشان می‌دهد که قارچ‌کش‌های بررسی‌شده 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 حاصل‌شده، بیشترین تأثیر در جلوگیری از رشد قارچ مربوط به گروه ضد قارچ آزولی است که در این گروه مواد میکونازول (Mıconazole) و اکونازول (Econazole) بیشترین تأثیر بازدارندگی داشته‌اند. استفاده از داروهای هومیوپاتیک 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 Iodatum 1000 (1M) و Petroleum

30 تأثیر بیشتری را نشان دادند. این داروها بی‌خطر بوده و اثـرات زیـان‌آور در کتـاب ایجـاد نمـی‌کنـد. داروهـای هومیوپاتیک برای انسان سمی نیستند (Garg, 1995).

قارچ‌کش تیوفانات متیـل (Thiophanate Methyl) از گروه بنزیمیدازول همراه با طیف وسیع فعالیـت بـر ضـد بیماری‌هـای گیـاهی اسـت (Gisi et al., 2005) تیوفانـات متیل به‌صورت بلورهای بی‌رنگ است (استاندارد ملی ایران به شماره‌ی ۱۸۴۴۳) این ماده معمولاً به حالت پودر یا غبار بکـار مـی‌رود. فرمـول شـیمیایی آن C12H14N4O4S2 است که قابلیت حـل شـدن در اسـتون، سـیکلوهگزانون، متانول، استونیتریل و اتیل استات را دارد (Krieger, 2010, p. 432). تیوفانات متیـل، بـر اسـاس تصـویب ISO، نـام عمـومی بـرای 4,4' –(o-phenylene)bis(3- dimethyl thioallphanate) اسـت (toxicological evaluations, sponsored jointly by FAO and WHO, 2006, p. 557).

کاربندازیم (متیل–۲– بنزیمیدازول کاربامات) نیز یک قارچ‌کش سیستمیک در کنتـرل قـارچ‌هـای بیمـاری‌زا در طیف وسیع است. به‌طوری‌که کاربندازیم به‌عنوان مـاده‌ی قارچ‌کش در نقاشی، منسوجات، کاغذسازی، صنعت چرم و انبارداری مورد استفاده قرار می‌گیرد. از دیگـر کاربردهـای این ماده، می‌توان به حفاظت از میـوه و کشـاورزی اشـاره نمود (Farag et al., 2011).

حلقه‌ی بنزیمیدازول (Benzimidazole) مایه‌ی اصـلی تکرارشونده در طیف وسیعی از مـواد آفـت زدا ماننـد ضـد باکتری‌ها، قارچ‌کش‌ها، کرم‌کش‌ها، و ضدویروس‌ها اسـت و درزمینه‌ی کشاورزی و داروسازی کاربرد بسیار دارد. پـنج قـارچ‌کـش مهـم بنزیمیـدازول عبـارتانـد از: بنومیـل، کاربنـدازیم، تیابنـدازل، فوبریـدازل و تیوفانـات متیـل (Lamberth and Dinges, 2012, p. 115). از سـال ۱۹۴۰ تا ۱۹۷۰ شماری ترکیبات شیمیایی معرفی شده بودند کـه نشان‌دهنده‌ی پیشرفت بزرگی نسبت به قـارچ‌کـش‌هـای قدیمی غیر آلی بودند. از جمله این‌که مقدار کمی از آن‌هـا تأثیر بیشتر و سمیت کمتـری داشـته و بـه‌راحتـی توسـط کاربران استعمال می‌شدند. در دهه‌ی ۱۹۶۰ تا ۷۰ توسعه-ی تحقیقات سرعت یافت و قارچ‌کش‌های متعددی روانه-ی بازار شد. در این دهه، اولین طیف وسیع قارچ‌کش‌هـای سیستمیک (Systemic) شامل تیابنـدازل در بـازارهـا ارائـه شدند (Lamberth and Dinges, 2012, p. 115).

قارچ‌کش تیوفانات متیل از سال ۱۹۶۰ در قارچ زدایی مورد اسـتفاده قـرار گرفـت (Hirschfeld et al., 2010, p. 262). ایـن قـارچ‌کـش در مقابـل بسـیاری از قـارچ‌هـای بیمـاری‌زا، فعـال اسـت از جملـه: فوزاریـوم اکسیسـپروم، پنیسـیلیوم اس پـی، آلترناریـا اس پـی و غیـره (Bollen, 1972).

بنزیمیـدازول‌هـا از طریـق رشـد سـاختارهای میکروسـکوپی لولـه ماننـد (Microtubule) مضـر در سلول‌های قارچی عمل می‌کنند. درنتیجه از تقسیم سلولی صـحیح جلـوگیری مـی‌کنـد (Nauha et al., 2009, p. 2536). بـه‌عبـارتی‌دیگـر وجـه مهـم عملکـرد آن، یـک بازدارنـدگی تقسـیم سـلولی از طریـق جلـوگیری از پلیمریزاسیون توبـولین و سـنتز DNA، RNA و پـروتئین است (Gisi et al., 2005; Van der Kerk, 1977). این ماده انعطاف‌پـذیر بـوده و قـادر بـه تشـکیل پیونـد هیـدروژنی چندگانـه اسـت. نقطـه‌ی ذوب آن ۱۳۵–۲۰۰ درجـه‌ی سـانتی‌گـراد اسـت کـه ایـن بـی‌ثبـاتی بـه دلیـل وجـود پلی‌مورف‌های متعدد از تیوفانـات متیـل اسـت و از طـرف دیگر این فرم‌های مختلـف، ترتیـب پیونـدهای مختلـف هیدروژنی را نمایش مـی‌دهـد. تیوفانـات متیـل در طـول مصرف به بنزیمیدازول‌ها و بـه‌خصـوص بـه کاربنـدازیم تبدیل می‌شود (Nauha et al., 2009). این قـارچ‌کـش در محیط‌های اسیدی پایدار است و به نور حساس بـوده و در محیط‌های قلیایی نیز پایداری کمتری دارد. در دمای زیـر ۵۰°C فرآورده‌ی فرموله شده بیش از دو سال پایدار اسـت (استاندارد ملی ایـران بـه شـماره‌ی ۱۸۴۴۳). متابولیسـم اصـلی ایـن قـارچ‌کـش MBC اسـت. MBC نیـز در اثـر هیدرولیز (بـه‌ویـژه در شـرایط قلیـایی) مـی‌توانـد بـه 2-aminobenzimidazole بـا نیمـه‌عمـر ۵۴ روز بـا pH=۹ و دمای ۲۵°C متابولیز گردد (شـکل ۲–۲) (Sandahl et al., 2000, p. 125).

رونـد تخریـب و تبـدیل تیوفانـات متیـل بـه MBC (کاربندازیم) در موارد مختلف مانند آب، گیاهان و حیوانات مشترک است. MBC یا کاربندازیم همـان‌طـور کـه قـبلاً گفته شد، با نـام [methyl benzimidazol-2-ylcarbamate] و بـا نـام عمـومی Carbendazim، خـود یکـی از

قارچ‌کش‌های سیستمیک از گروه بنزیمیدازول با کاربرد وسیع است (cycon et al., 2011, 574). خاصیت قارچ‌کشی تیوفانات متیل ممکن است درنتیجه‌ی 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 حاصل‌شده پس از طی فرآیندی خاص، از مهم‌ترین و مناسب‌ترین ابزارهای موجود، طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه است. به‌طوری‌که در مطالعه‌ی آثار کاغذی تاریخی از این سیستم آنالیزی استفاده می‌گردد. ازاین‌رو گوراسینی و همکاران (۲۰۰۸) از طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه جهت شناسایی ساختار شیمیایی و ترکیبات موجود در کاغذهای تاریخی که در زمان ساخت بر آن افزوده‌شده استفاده کردند. ابراهیم و همکاران (۲۰۱۱) برای مقایسه و بررسی ساختار سلولز و چیتوسان، طیف‌سنجی مادون‌قرمز را بکار گرفتند و بررسی‌های خود را بر روی ساختارهای شیمیایی هردو ماده بر اساس طیف‌های حاصل‌شده انجام دادند. ابوالانین و همکاران (۲۰۱۲) از آنالیزهای میکرو رامان و طیف‌سنجی مادون‌قرمز 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 حاصل‌شده در ساختار کاغذ از طیف‌سنجی مادون‌قرمز 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 شرکت مونکتل آلمان و طبق اصول ارائه‌شده در استانداردهای موجود آماده‌شده و نتایج مورد ارزیابی و تحلیل قرار داده شد.

قارچ‌کش تیوفانات متیل و کاربندازیم از شرکت ملی شیمی کشاورز قزوین تهیه گردید. با توجه به حلال‌های توصیه‌شده برای تیوفانات متیل، جهت تهیه‌ی محلول قارچ‌کش از متانول ساخت شرکت مرک (Merck) آلمان و برای کاربندازیم حلال آب مقطر استفاده شد. غلظت تعیین‌شده برای تیمار کاغذ، ۱۰۰ppm و ۲۰۰ppm 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 تهیه‌شده، طبق استاندارد ISIRI (استاندارد ملی ایران) به شماره‌ی ۴۷۰۶ به مدت ۲۸۸ ساعت، داخل آون Osk مدل Sstipe جهت پیرسازی انتقال داده شدند. طبق استاندارد ذکرشده، عملیات پیرسازی نمونه‌ها در دمای $80^{\circ}C$ 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.

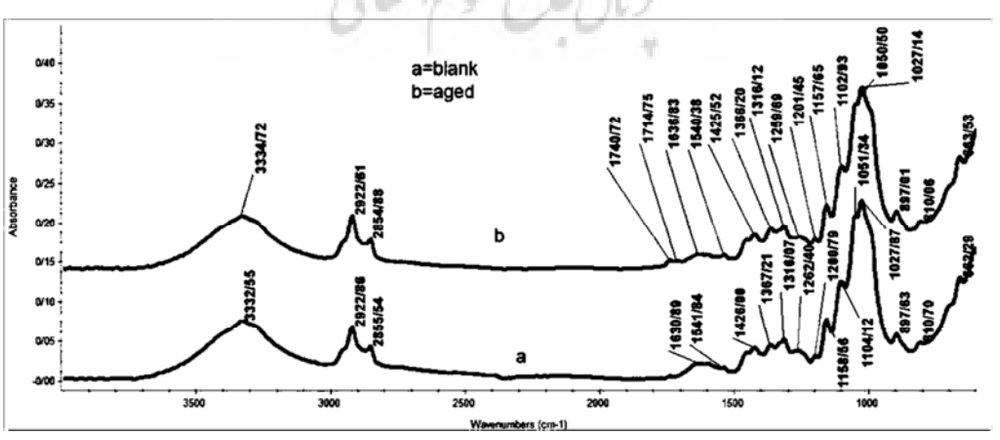
جهت بررسی تغییرات در فرآیند آزمایش‌های صورت گرفته بر روی کاغذ از دستگاه FTIR Spectrometer مدل Nicolet Nexus 670 ساخت شرکت Thermo Nicolet آمریکا، همراه با ابزار ثبت طیف انعکاسی (ATR)، متصل به نرم‌افزار OMINIC استفاده گردید. لازم به ذکر است که تمامی نمونه‌ها در شرایط یکسان قرار داشتند. طیف نمونه‌ها در محدوده‌ی ۱-۶۰۰cm-۴۰۰ با تفکیک‌پذیری 1-cm ۴ ثبت گردید. قبل از هر آنالیز، دستگاه با طیف هوا به‌عنوان زمینه، کالیبره می‌شد.

۴- تحلیل و ارزیابی نتایج

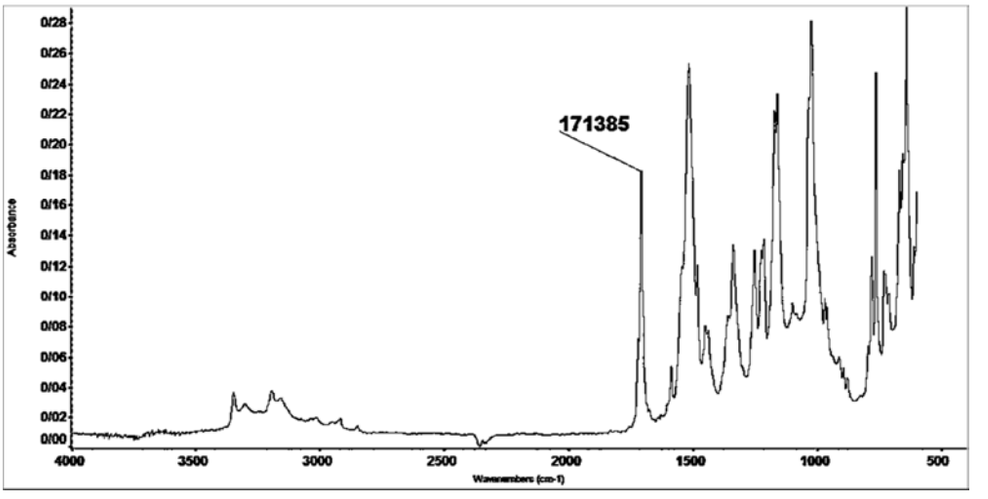
طیف کاغذ مورد بررسی قبل از هرگونه تیمار به‌عنوان شاهد در فرآیند مطالعه، اطلاعات مفیدی را در رابطه با رویدادهای ممکن در ساختار کاغذ در اختیار قرار داد. در

طیف FTIR نمونه‌ی کاغذ شاهد (blank) می‌توان پیک‌های شاخص سلولز را در ناحیه‌ی cm^{-1} ۸۵۰–۱۵۰۰ که ناحیه‌ی اثرانگشت شناخته می‌شود (Hajji, 2015)، مشاهده نمود (شکل ۱a). نوار جذبی موجود در ناحیه‌ی cm^{-1} ۳۳۳۴، مربوط به ارتعاش کششی OH است که می‌تواند اطلاعات صحیحی در رابطه با باندهای هیدروژنی فراهم آورد (Ciolacu, 2010). جذب مربوط به ارتعاش کششی گروه CH سلولز، در ناحیه‌ی cm^{-1} ۲۹۲۲ مشاهده می‌شود (Hajji, 2015). باندهای cm^{-1} ۱۳۶۶ و cm^{-1} ۱۴۲۵ به ترتیب نشان‌دهنده‌ی CH کششی نامتقارن و ارتعاش خمشی CH_2 متقارن است. در بازه‌ی cm^{-1} ۹۰۰–۱۲۰۰ باندهای مربوط به ارتعاش کششی پیوند اتری C-O مشاهده می‌گردد (میره‌کی و شاکری، ۱۳۹۲). نوار جذبی cm^{-1} ۸۹۸ مربوط به C-O-C کششی در پیوند glycosidic β–(۱– ۴) است که به‌عنوان پیک شاخص ساختار آمورف سلولز شناخته می‌شود (Ciolacu, 2010). پس از پیرسازی کاغذ تغییری در باند جذب گروه هیدروکسیلی cm^{-1} ۳۳۳۴ و نیز در باند جذبی cm^{-1} ۲۹۲۲ ایجاد نگردید. کاهش شدت پیک پس از پیرسازی در cm^{-1} ۱۶۳۶ و نیز تغییر جزئی در پیک‌های محدوده‌ی cm^{-1} ۱۰۰۰ تا cm^{-1} ۱۶۵۰ و همچنین تشکیل باند جدید در cm^{-1} ۱۷۴۰ تفاوت‌های موجود در بین کاغذ قبل و بعد از پیرسازی تسریعی است که بیانگر تخریب ساختاری سلولز در اثر اکسیداسیون بوده و تشکیل گروه کربونیل در cm^{-1} ۱۷۴۰ نتیجه‌ی اکسیداسیون است (شکل ۱b).

در نوارهای جذبی طیف FTIR نمونه‌های کاغذ که تحت تیمار قرار گرفته است، اضافه شدن برخی از پیک‌ها و نیز تشدید برخی دیگر، می‌تواند نشان‌دهنده‌ی نشست مواد بر روی کاغذ باشد و یا به تخریب سلولز که منجر به شکست پیوندهای سلولز و تشکیل پیوندهای جدید می‌گردد اشاره کند. بر اساس نوارهای جذبی در کاغذهای تیمار شده با تیوفانات متیل، در ناحیه‌ی اثر انگشت تغییرات شدیدی در ساختار کاغذ مشاهده نمی‌شود. عدم تشکیل باندهای جدید بر اساس طیف‌های حاصل شده و همچنین عدم تأثیر بر شدت پیک‌های سلولز بیانگر عدم تخریب سلولز تحت تیمار با تیوفانات متیل است. چراکه پیک‌های شاخص سلولز دچار تغییر نشده و این ماده در هر دو غلظت مورد بررسی نتیجه‌ی یکسان دارد؛ بنابراین افزایش غلظت ماده‌ی قارچ‌کش نیز تغییری مبنی بر تخریب ساختار کاغذ و شکست پیوندهای سلولز ایجاد نکرده است. البته قابل ذکر است که پس از تیمار کاغذ با هر دو غلظت ppm ۱۰۰ و ppm۲۰۰ یک نوار جذبی کوچکی در حدود cm^{-1} ۱۷۱۳ تشکیل شده است. همان‌طور که قبلاً نیز گفته شد، معمولاً تشکیل پیک جدید در این محدوده می‌تواند نشانگر گروه کربونیل اکسی سلولز در مواد تخریب‌شده باشد. با مشاهده‌ی طیف تیوفانات متیل که در شکل ۲ آورده شده، در ناحیه‌ی cm^{-1} ۱۷۱۳ پیک نسبتاً شدیدی وجود دارد. با توجه به محدوده‌ی قرارگیری، این پیک مربوط به گروه کربونیل (C=O) است که در ساختار شیمیایی تیوفانات متیل وجود دارد و با توجه به طیف FTIR کاغذ تیمار شده، پیک جدید تشکیل‌شده در محدوده‌ی ذکرشده بیانگر نشست ماده بر



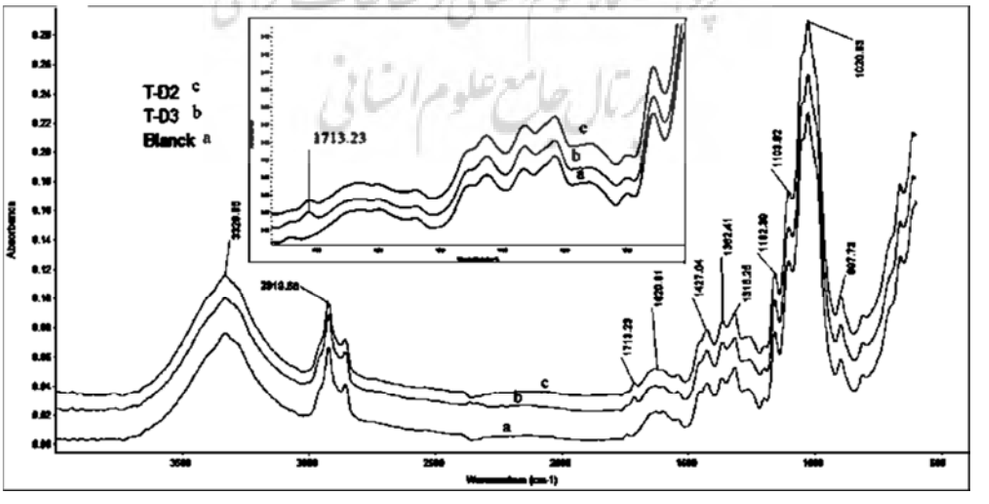
شکل ۱: طیف ATR-FTIR کاغذ شاهد و کاغذ پیرسازی‌شده



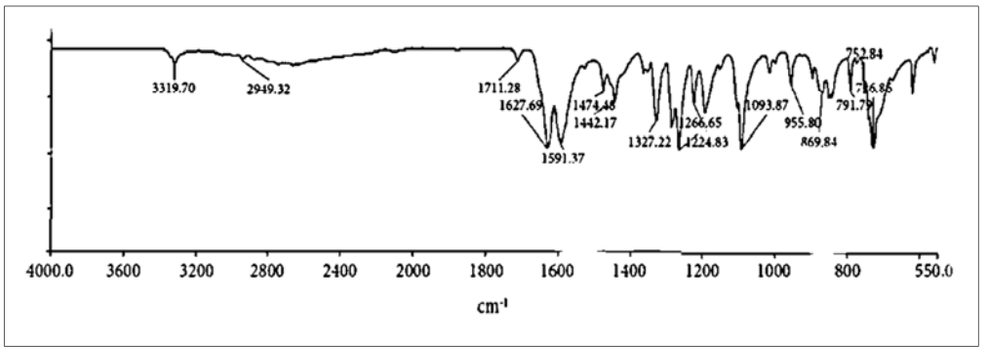
شکل ۲: طیف FTIR فرمولاسیون تجاری تیوفانات متیل (توپسین ام ۷۰٪)

روی کاغذ است. شدت پیک حاصل‌شده در غلظت ۲۰۰ppm نسبت به غلظت ۱۰۰ppm مقدار جزئی بیشتر بوده و بر این اساس با افزایش غلظت ماده بر شدت پیک کربونیل نیز افزوده شده است.

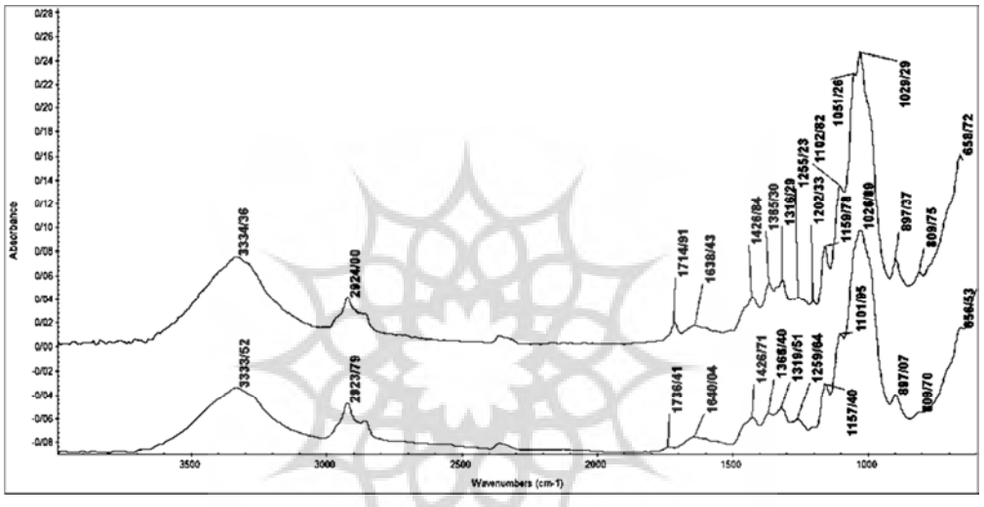
همین آزمون در رابطه با کاغذهای تیمار شده با کاربندازیم با توجه به باندهای مهم کاربندازیم در طیف FTIR که شامل گروه C=O کششی در نوار جذبی cm-۱۷۱۰۱، N-H کششی گروه ثانویه cm-1 ۳۳۲۰، cm-۱۶۲۷[1] گروه C=O کششی و C=N مربوط به حلقه‌ی هتروسیلیکی، cm-[1] ۱۵۹۱ C-C کششی آروماتیک و گروه‌های C=N، cm^{-1} ۱۲۶۶ و cm^{-1} ۱۰۹۳ گروه C-O کششی و cm^{-1} ۷۲۶ حلقه‌ی هتروسیلیکی ارتعاشی و گروه C-H آروماتیک است (شکل ۴)، پس از تیمار کاغذ نوارهای جذبی کاربندازیم به سهولت قابل‌مشاهده است، در حدود cm^{-1} ۱۷۱۶ 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 cm^{-1} ۵۵۰ تا cm^{-1} ۱۸۰۰ تشکیل می‌گردد. با مقایسه‌ی طیف کاربندازیم با کاغذهای تیمار شده با همین ماده، تغییرات و تأثیرات



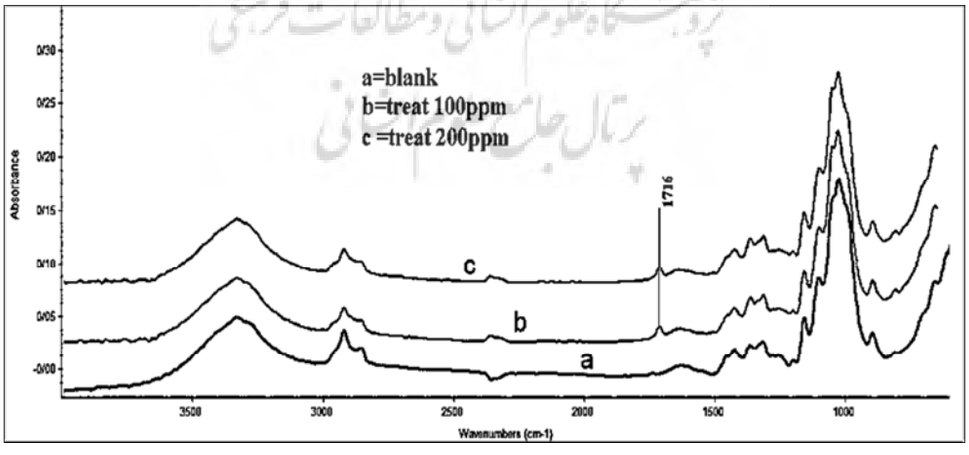
شکل ۳: طیف ATR-FTIR کاغذهای تیمار شده. در این شکل a کاغذ شاهد، b کاغذ حاوی تیوفانات متیل با غلظت ۱۰۰ppm و c کاغذ حاوی تیوفانات متیل با غلظت ۲۰۰ppm است.



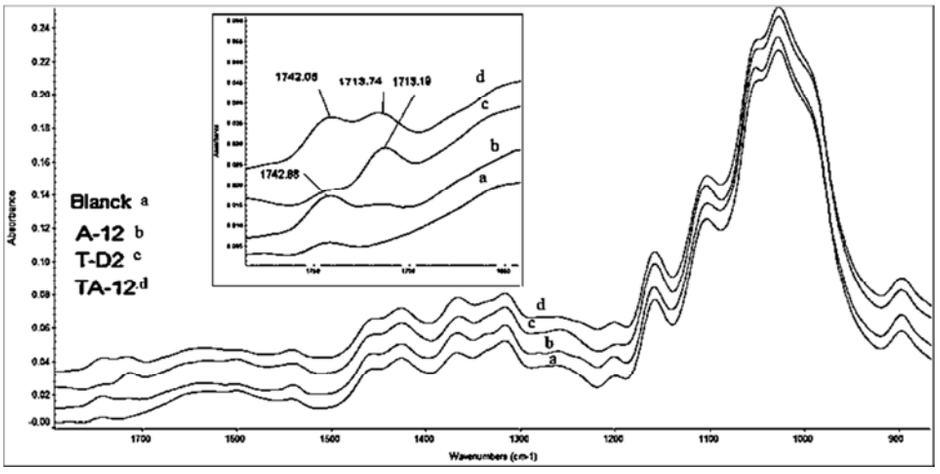
شکل ۴: طیف مربوط به قارچ‌کش کاربندازیم (Sanches et al., 2013)



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



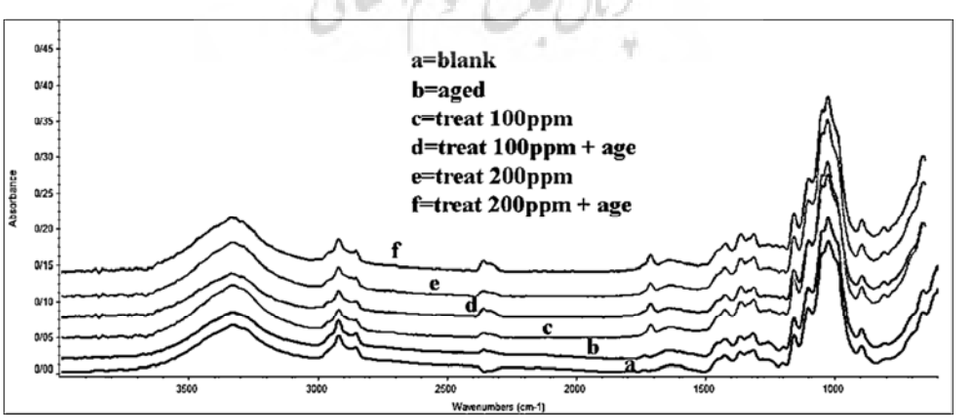
شکل ۶: پیک تشکیل‌شده در کاغذهای تیمار شده با کاربندازیم ($1716cm^{-1}$) که در هر دو غلظت ۱۰۰ppm و ۲۰۰ppm قابل‌مشاهده است



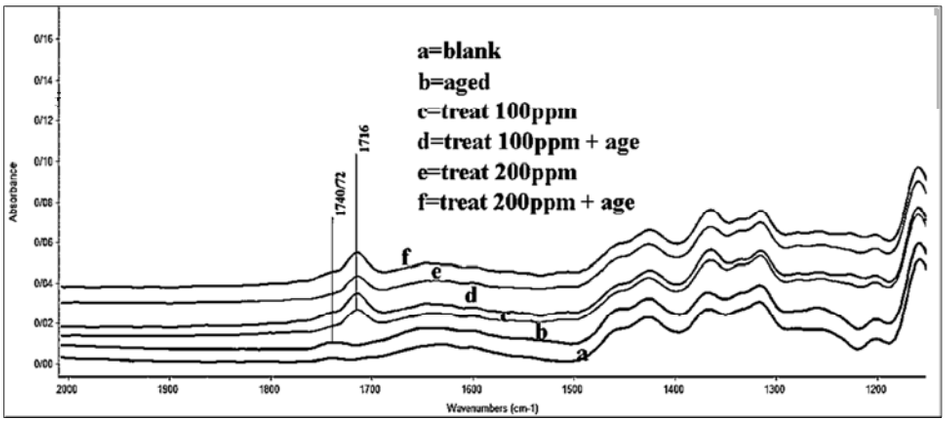
شکل ۷: مقایسه طیف ATR-FTIR کاغذهای تیمار و پیرسازی شده. در این شکل a کاغذ شاهد، b کاغذ پیرسازی شده به مدت‌زمان ۱۲ روز، c کاغذ حاوی تیوفانات متیل با غلظت ۱۰۰ppm و d کاغذ حاوی تیوفانات متیل بعد از پیرسازی تسریعی به مدت زمان ۱۲ روز است.

کاربندازیم بر طیف سلولز مشهود است. جذب‌های cm^{-1} ۱۴۲۶[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 cm^{-1} ۱۶۳۸[1] در کاغذ حاوی کاربندازیم نمایان است که در این محدوده گروه C=O کششی و C=N مربوط به حلقه‌ی هتروسیلیکی کاربندازیم قرار دارد. بر طبق باندهای جذب‌شده، تغییرات مهمی در نواحی کریستالی سلولز رخ نداده است.

پس از پیرسازی نمونه‌ها به مدت‌زمان ۲۸۸ ساعت، در طیف مربوط به کاغذ که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، نوار جذبی جدید در $1742cm^{-1}$ تشکیل‌شده 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 قابل‌ملاحظه‌ای در ساختار کاغذ مشاهده نشد (شکل ۷). البته تنها تغییر ایجادشده 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



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

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 ppm ۱۰۰ و ppm ۲۰۰ 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 $۱۷۱۶cm^{-1}$ 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 در ین فرآیند نداشته است.

۵- نتیجه‌گیری

قارچ‌کش‌های تیوفانات متیل و کاربندازیم که هر دو از خانواده بنزیمیدازول بوده و به‌عنوان مواد قارچ‌کش تخصصی درزمینه‌ی زدایش و رفع بیماری‌های قارچی ثبت گردیده و از لحاظ قارچ‌کشی ثابت شده‌اند، به‌طوری‌که قدرت تأثیر آن‌ها بسیار گسترده بوده و قادر به کنترل گونه‌های مختلف قارچ‌های مخرب هستند؛ بنابراین، تأثیرگذاری این مواد بر قارچ‌های موجود در آرشیوها مسلم است. ولیکن میزان مؤثر آن‌ها نیازمند 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 $۱۷۱۳ cm^{-1}$ مربوط به کاغذ حاوی تیوفانات متیل و $۱۷۱۶cm^{-1}$ 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 ppm ۱۰۰ و ppm ۲۰۰ 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 حاصل‌شده در برنداشته و عدم‌تغییر شدت پیک کربونیل در هردو ماده، بر عدم تخریب مواد پس از پیرسازی تسریعی دلالت می‌کند. به‌طورکلی، 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 آرشیوها و کتابخانه‌ها در کنار آثار کاغذی وجود

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، قابل‌اجرا 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 گرجی، 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.

منابع لاتین

Aboul-Enein, Y., Bunaciu, A. A., Udriştioiu, F. M., & Tanase, I. G. (2012). Application of micro-Raman and FT-IR spectroscopy in forensic analysis of questioned documents. *Gazi 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).

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 800years. 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 thesupport 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.