



Kağıt Eserlerin Konservasyonunda Alternatif Biyosidallerin Rolü ve Etkinliklerinin Değerlendirilmesi*

Evaluation of the Role and Effectiveness of Alternative Biocidal Products in the Conservation of Paper Arts

Aybuke Sultan KOCA ^{id**}, Burak GÜRKAN ^{id***}, Hikmet KATIRCIOĞLU ^{id****}, Ali Akın AKYOL ^{id*****}

ÖZET

Kağıt, yazı yazmak ve bilgiyi saklamak için kullanılan organik karbon kaynaklı temel bir malzemedir. Kitaplar, mektuplar, haritalar ve resmi belgeler kağıt üzerine yazılarak bilginin kuşaktan kuşağa aktarılmasını sağlamaktadırlar. Arşivler ve kütüphaneler sahip oldukları bu organik karbon kaynakları ile birçok mikroorganizma için mükemmel bir besin kaynağı sağlamakta ve sonuç olarak biyodeterasyona (biyolojik bozulmaya) neden olmaktadır. Biyodeterasyon hızı ise arşiv malzemelerinin kompozit özelliklerine bağlı olduğu kadar buldukları ortama da bağlılık göstermektedirler. Aktif konservasyon uygulamalarına katkı sağlamak amacıyla gerçekleştirilen bu çalışmada mikrobiyal örnekler Kültür ve Tescil Dairesi Başkanlığı (Vakıf Kayıtlar Müdürlüğü) bünyesindeki merkez kütüphanede yer alan Safranbolu koleksiyonuna ait arşiv odasında yer alan 756 ve 759 arşiv numarasına sahip iki eserden elde edilmiştir. Biyosidal ürün olarak aktif maddeleri sırasıyla %20'lik klorheksidin diglukonat, %15'lik poliheksanid, %3,9'lik laktik asit, %4,5'lik asetik asit ve %70'lik etil alkol kullanılmıştır. Biyosidal ürünlerin mikroorganizmalar üzerindeki etkileri disk difüzyon yöntemi ile araştırılmıştır. Konservasyon açısından önemli olan kağıt üzerindeki etkinlik değerlendirilmesi ise kısa ve uzun vadeli yaşlandırma testi, renk spektroskopisi ve SEM lif deterasyon analizleri ile gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Konservasyon, Biyodeterasyon, SEM, Disk Difüzyon

ABSTRACT

Paper is a basic material derived from organic carbon used for writing and storing information. Books, letters, maps, and official documents are written on paper and enable the transfer of information from generation to generation. Archives and libraries provide an excellent food source for many microorganisms with their organic carbon sources and as a result, they cause biodeterioration. The rate of biodeterioration, on the other hand, depends not only on the composite properties of archival materials, but also on the environment in which they are found. In this study, which was carried out to contribute to active conservation practices, microbial samples were taken from the Department of Culture and Registration. These microbial samples belong to two works with archive numbers 756 and 759, located in the archive room of the Safranbolu collection in the central library within the Foundation Records Directorate. As a biocidal product, the active ingredients were 20% chlorhexidine digluconate, 15% polyhexanide, 3.9% lactic acid, 4.5% acetic acid and 70% ethyl alcohol, respectively. The effects of biocidal products on microorganisms were investigated by the disc diffusion method. Evaluation of the effectiveness on paper, which is important for conservation, was carried out with short and long-term aging tests, colour spectroscopy and SEM fibre degradation analyses.

Keywords: Conservation, Biodeterioration, SEM, Disc Diffusion

*Bu makalede El Yazmalarında Görülen Biyodeterasyona Yönelik Çözümlerin Etkinliği başlıklı BAP projesi 04/2020-05 koduyla ile Gazi Üniversitesi'nden finansal destek alınmıştır.

**Doktora Öğrencisi, Ankara Hacı Bayram Veli Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kültür Varlıklarını Koruma Anabilim Dalı, e-posta: aybuke.koca@hbv.edu.tr, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7442-3220>

***Master Öğrencisi, Gazi Üniversitesi, Gazi Eğitim Fakültesi, Biyoloji Eğitimi Anabilim Dalı, e-posta: burak.gurkan@gazi.edu.tr, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9252-9515>

****Prof. Dr., Gazi Üniversitesi, Gazi Eğitim Fakültesi, Biyoloji Eğitimi Anabilim Dalı, e-posta: hturk@gazi.edu.tr, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4866-6106>

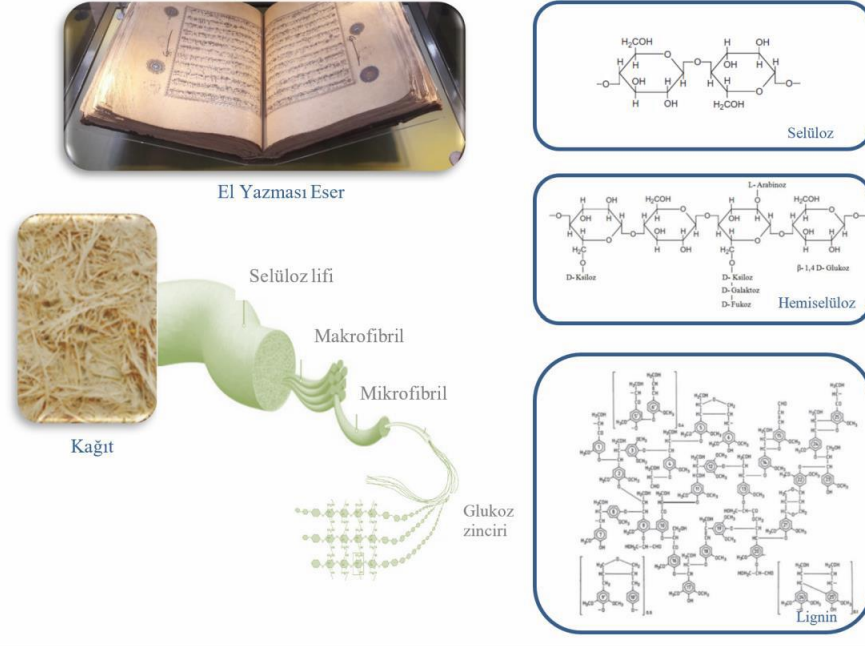
*****Prof. Dr., Ankara Hacı Bayram Veli Üniversitesi, Güzel Sanatlar Fakültesi, Kültür Varlıklarını Koruma ve Onarım Bölümü, e-posta: ali.akyol@hbv.edu.tr, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4174-575X>

GİRİŞ

M.S. 2. yüzyılda ilk kez Çin'de üretilmeye başlanan kağıt, medeniyetlerin gelişiminde mihenk taşı niteliğinde çok önemli bir dönemeç olmuştur. Kağıt, yazı malzemesi olarak kullanıldığında, yazılı bilginin saklanması, paylaşılması ve iletilmesi için vazgeçilmez bir rol oynamıştır. Farklı medeniyetlerde ve kültürlerde kağıt, yazıtların, kitapların ve belgelerin temel taşı olmuş, bilgi aktarımının önünü açmıştır (Kartopu, 2001, s. 283).

Kağıt aynı zamanda sanatın ifade aracıdır. Ressamlar ve çizerler kağıt üzerine çalışmalarını sergilemek ve paylaşmak için bu malzemeyi kullanmışlardır. Katı', hat, minyatür, tezhip, suluboya ve illüstrasyon gibi pek çok farklı sanat dalında kağıt, sanatçıların yaratıcılıklarını ifade etmelerine olanak sağlamıştır (Keş ve Akın, 2017, s. 106). Bununla birlikte bilimsel araştırmaların kaydedilmesi ve paylaşılması için de kullanılmıştır. Bilim insanları, deney sonuçları, araştırma notları ve tezlerini kağıt üzerine yazarak bilimsel bilgi birikimine katkı sağlamışlardır. Tarih boyunca kağıt üzerine yazılmış belgeler ve eserler, tarihi olayları ve kültürel değerleri gelecek nesillere aktaran önemli kaynaklardan biri olmuştur. Arşiv ve kütüphanelerin de baş malzemesi olan kağıt, Anselme Payen tarafından selüloz keşfedilip tanımlanana kadar, üretiminde çok çeşitli malzemeler kullanılmıştır. Daha öncesinde yapısında selülozun yanı sıra hemiselüloz ve ligninde barındıran (Bkz. Şekil 1) kağıdın, 1800'lerdeki bu keşfin ardından %70- 100 saflıkta selüloz ile üretimine geçilmiştir (Kartopu, 2001, s. 285-287).

Arşivler ve kütüphaneler bilginin saklandığı ve yeniden kullanıma açıldığı kurumlar olarak günümüzde de varlıklarını ve görevlerini sürdürmektedirler. Arşiv ve kütüphanelerin ev sahipliğini yaptığı koleksiyonlar; kâğıdın yanı sıra kumaş, hayvan derileri ve yapıştırıcılar da dâhil olmak üzere pek çok organik materyal içermektedir. Kullanımda ya da depoda olması fark etmeksizin bu kompozit organik materyaller; hava kirleticiler, bağıl nem, sıcaklık, ultraviyole (morötesi) ve mikroorganizmalar gibi çevresel risk faktörlerine maruz kalmakta; buna ek olarak yaşlanma süreci de geçirmektedirler (Mahmood ve Mari, 2013, s. 773-775).



Şekil 1. Kağıdın Kimyasal Bileşimi ve Çok Katmanlı Yapısı²

İç ortamda bulunan eserlerin tahribatını azaltmak için her ne kadar dikkatli kullanmak ve uygun çevre koşullarını sağlamak yeterli gibi görünse de periyodik ölçüm ve risk değerlendirme çalışmalarının da düzenli aralıklarla tekrar edilmesi gerekmektedir (Adcock, 2011, s. 37-39; Kuzucuoğlu, 2014, s. 348-349; Kiraz, 2018, s. 321-322). Çünkü havada bulunan kirleticiler ve/ veya kağıdın üretim teknolojisine bağlı olarak biyodeterasyona neden olan bazı karboksilik asit türevlerini ürettikleri rapor edilmiştir (Shahani ve Harrison, 2002, s. 189-192; Lattuati-Derieux ve diğerleri, 2004, s. 11; Barański ve diğerleri, 2005, s. 39; Zervos, 2010, s. 162; Ligterink ve Di Pietro, 2018, s. 1,2). Araştırmalara göre bu hava kirleticiler kağıtlarda sararmalara ve asitleşmeye neden olmaktadır. Asitleşmenin önüne geçebilmek için kağıtlara deasidifikasyon işlemleri yaygın olarak uygulanmaktadır. Yeterli miktarda olmayan ya da uzun süreli deasidifikasyon işlemlerinin kağıt liflerine zarar verdiğine yönelik literatürler nedeniyle nötrleştirme önemi ortaya çıkmaktadır (Zhang, 2023, 12). Yapılan bir diğer araştırma da ise ağartıcı kullanılarak yapılan ıslak temizleme işlemlerinde ağartma maddeleri çok agresif olduğundan; ağartma öncesinde ve sonrasında asitten arındırmayı önermektedirler. Fakat klor içeren reaktiflerle ağartma yapılıyor ise ortama antiklor olarak asetik asit eklenmesi tavsiye edilmektedir (Zervos ve Alexopoulou, 2015, s. 2866).

Hava kirleticilere ek olarak hava ile taşınan mikroorganizmalar da yetersiz havalandırma ve / veya yüksek nemli ortamlarda kontaminasyona (kirlenmeye) neden olmaktadır. Kontamine eserin yüzeyinde de zamanla bir film tabakası oluşturmakta oluşan bu biyofilm tabakası eserin havayla temasını keserek biyolojik bozulmaya (biyodeterasyona) neden olmaktadır (Pinzari ve diğerleri, 2006, s. 58; Pinzari, 2011, s. 156-158; Sterflinger ve

² Zhang ve diğerleri, 2023, s.3, Fig. 2. görsel tasarımından revize edilmiştir.

Pinzari, 2012, s. 561; Dunca ve diğerleri 2014, s. 237-251; Karakasidou ve diğerleri, 2018, s. 2).

Hueck (1965, s. 5-34) genel olarak biyodeterasyonu; bir materyalin ana bileşenlerinde, organizmaların metabolik aktivitelerinden kaynaklı istenmeyen değişiklikler olarak tanımlamıştır. Buna göre kağıt eserlerde biyodeterasyon kendini fiziksel olarak yumuşamayla, farklı renklerde lekelenmelerle (foxing) ve/veya yüzeyde pamuksu görünüm oluşturmakla göstermektedir (Arai, 2000, s. 181-188; Piñar ve diğerleri 2013, s. 105).

Konservasyon bilimi eserleri gelecek nesillere taşımada önemli bir yol göstericidir. Konservasyonun en önemli adımı objenin maddesel ve teknolojik özelliklerini, yapısını ve taşıdığı dekoratif öğeleri özgün niteliklerine bağlı kalarak korumaktır (Baydar, 2001, s. 365-377). Bunun için mevcut durumunun tespiti yapılmalı, varsa bozulma durumu ve derecesini belirlenmeli ve bozulmaya neden olan sebepler ortaya çıkarılmalıdır. Böylelikle en uygun aktif ve/veya pasif konservasyon yöntemi belirlenerek objeye fiziksel ve estetik bütünlüğü aslına bağlı kalarak uygulanabilecektir. Pasif konservasyon yöntemleri objeye doğrudan müdahalede bulunmadan eserin ihtiyaç duyduğu çevre koşullarını sağlarken aktif konservasyon yöntemleri esere direkt müdahaleyi gerektirmektedir (Baydar, 2001, s. 365-377). Bu nedenle problemin doğru tespiti ve doğru yöneme karar verilmesi önem arz etmektedir. Zaman içerisinde eserlerde gözlemlenen problemlere göre çeşitli aktif konservasyon yöntemleri geliştirilmiş ve bazı yöntemler insan ve/veya eser sağlığına zararlı olduğu için uygulamadan kaldırılmıştır (Kathpalia, 1990, s. 50-95; Sequeira ve diğerleri, 2012, s. 67-80; Zervos ve Alexopoulou, 2015, s. 2859-2897; Cappitelli ve diğerleri, 2020, s. 1-14).

Günümüzde biyodeterasyon görülen eserlerde aktif konservasyon yöntemi olarak en yaygın etil alkol ile temizlik yöntemi kullanılmaktadır (Sequeira ve diğerleri, 2017, s. 33-42; Bendix ve More, 2023, s. 380). Bunun nedeni uygulamasının ve erişilebilirliğinin kolay olmasından kaynaklanmaktadır. Alkol, mikroorganizmaların hücre zarının fizyolojik yapısını etkileyerek sitozol (hücre içi sıvı) bileşenlerinin sızmasına ve sonuçta hücrenin yok olmasına neden olmaktadır. Etil alkol biyosidal etkisinin, konsantrasyonuna göre değiştiği yapılan araştırmalar sonucunda da tespit edilmiştir. Etkinlik kapasitesi %50- 80 (%v) arasındaki sulu çözeltileri olmakla beraber en yüksek verim %70 (%v) sulu çözeltisinde olduğu rapor edilmiştir (Nittérus, 2000, s. 101-115; Bacílková, 2006, 186-199). Bunun ile birlikte sporlu mikroorganizmalar üzerinde etki etmediği de literatürde yer almaktadır (Bendix ve More, 2023, s. 380).

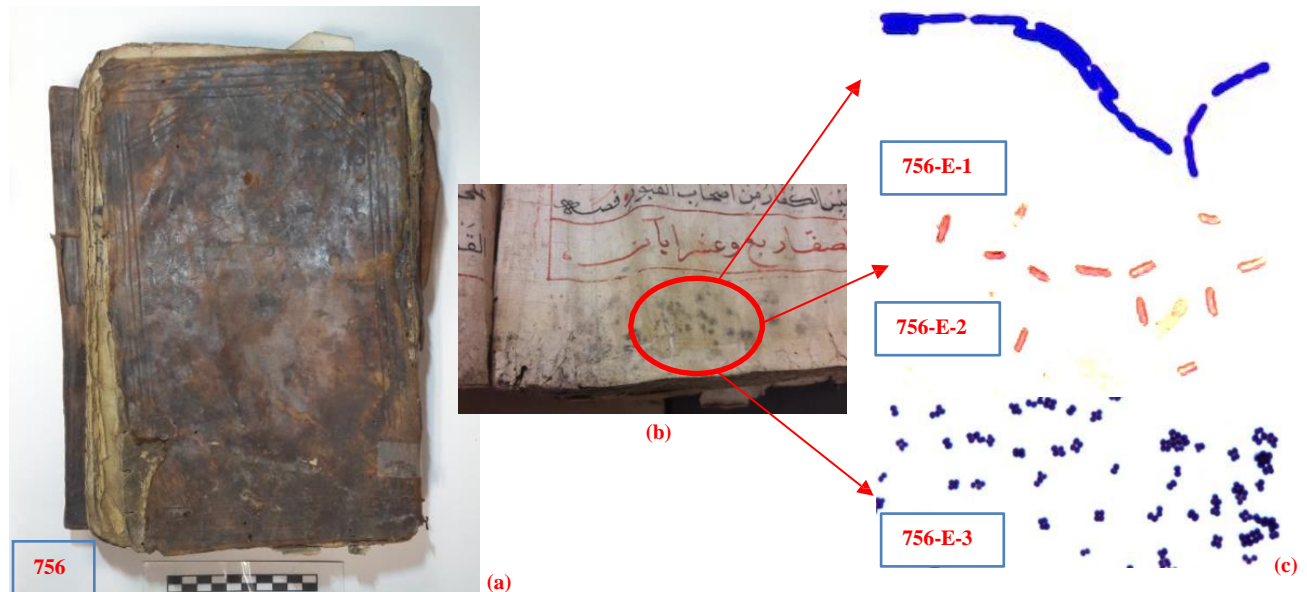
Bilimsel gelişmeler her alanı olduğu gibi konservasyon alanını da yakından etkilemektedir. Konservasyon pratiğine katkı sağlamak yeni ve daha uzun soluklu çözüm yöntemleri geliştirmek için disiplinler arası araştırmalara artık daha çok önem verilmektedir. Özellikle sağlık sektöründe antimikrobiyal etkileri nedeniyle tercih edilen klorheksidin diglukonat ile poliheksanid'in konservasyon bilimine uygunluğu araştırılmak üzere test biyosidal grubuna dahil edilmiştir. Klorheksidin diglukonat'ın ayrıca antimikrobiyal etkileri nedeniyle tıp alanında kullanılmak üzere kağıt ve tekstil ürünlerinde yüzey kaplama malzemesi olarak araştırmalarının bulunması test biyosidal grubuna dahil edilmesinin bir diğer nedenidir (Lavoine ve diğerleri, 2014, s. 198; Wu ve diğerleri, 2017, s. 18918).

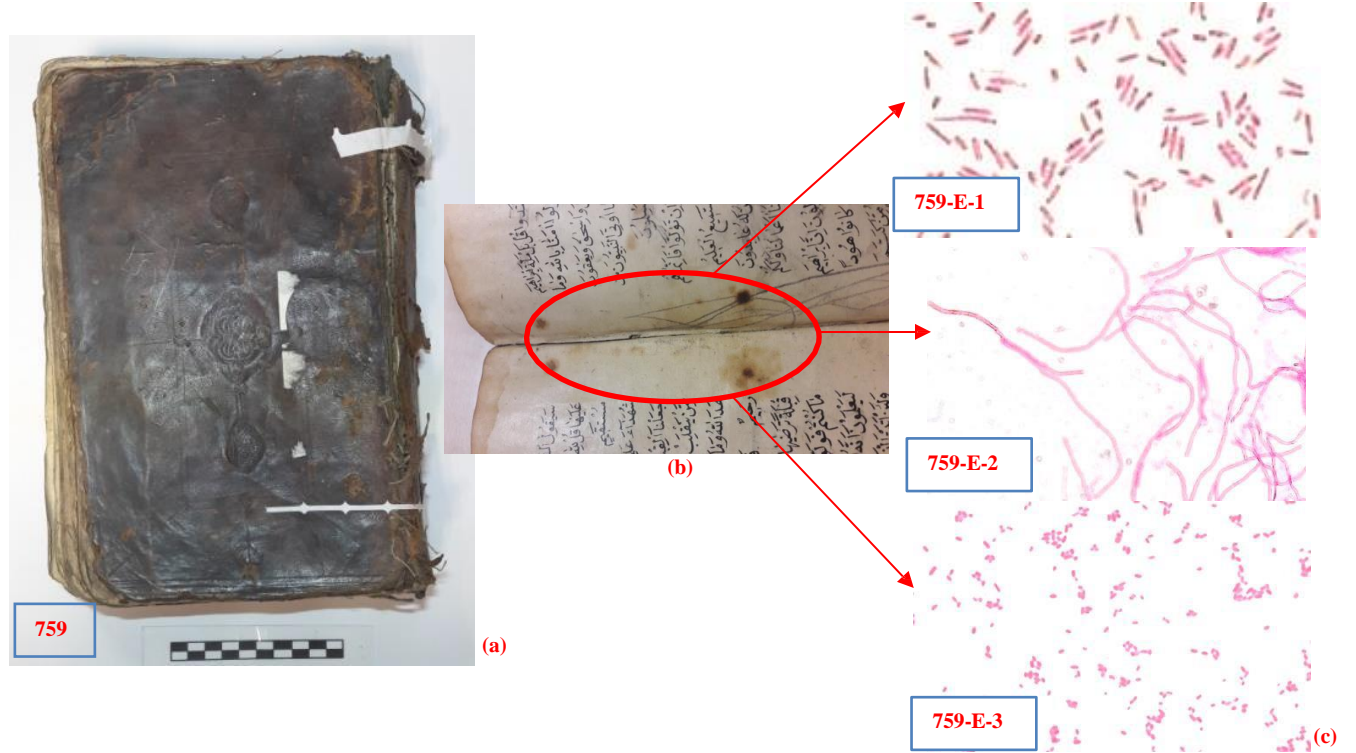
Araştırma kapsamında el yazmalarında bozulmalara neden olduğu tespit edilen mikroorganizmalara yönelik çok çeşitli kurumların tercih ettiği %70'lik etil alkol uygulamasına alternatif olarak Gazi Üniversitesi, Gazi Eğitim Fakültesi, Biyoloji Eğitimi Anabilim Dalı Mikrobiyoloji Laboratuvarı'nda bulunan aktif maddesi %20'lik klorheksidin diglukonat, %15'lik Poliheksanid, %3,9'lik Laktik asit ve %4,5 Asetik asit olan 4 farklı ticari biyosidalin kağıt ve mikroorganizmalar üzerinde etkinliği test edilmiş ve karşılaştırılmıştır.

Konservasyon bilimi açısından araştırma kapsamına alınan biyosidal ürünlerin mikroorganizma ve kağıt üzerindeki etkileri ayrı ayrı olarak değerlendirilmiştir. Mikroorganizmaların biyosidal ürünlere duyarlılıkları disk difüzyon yöntemi ile tespit edilmiştir. Biyosidal ürünlerin kağıt eser açısından kısa ve uzun vadeli etki değerlendirilmesi yaşlandırma testinin ardından renk spektrofotometresi ile renk değişimi tespiti ve SEM kullanılarak kağıtlarda oluşan lif deterasyonunun tespiti ile iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Araştırma sonuçları ise karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

MATERYAL ve METOD

Araştırma kapsamına; Vakıflar Genel Müdürlüğüne bağlı Ankara Kültür ve Tescil Daire Başkanlığı'nda koruma altında bulunduran Safranbolu koleksiyonuna ait 756 ve 759 arşiv numaralı eserler (Mushaf-ı Şerifler) alınmıştır. Eserlerden tahribatsız örnek alımı gerçekleştirilmiştir (Koca Yılmaz, 2019, 1-15). Tahribatsız örnek alımında swap analiz yöntemi tercih edilmiştir (Kalaskar ve Zedpe, 2016 s. 26). Gazi Üniversitesi, Gazi Eğitim Fakültesi, Biyoloji Eğitimi Anabilim Dalı Mikrobiyoloji Laboratuvarı'nda gerçekleştirilen biyokimyasal testler sonucunda mikroorganizmaların cinslerinin *Streptobacillus* sp. (756-E-1), *Bacillus* sp. (756-E-2), *Micrococcus* sp. (756-E-3), *Bacillus* sp. (759-E-1), *Streptobacillus* sp. (759-E-2), *Escherichia* sp. (759-E-3) olduğu tespit edilmiş olup bu bakteriler çalışmanın mikroorganizma örneklemini oluşturmuştur (Bkz. Şekil 2).





Şekil 2. (a)756 ve 759 Arşiv Numaralı Eserler, (b) Swap ile Tahribatsız Numune Alınan Bölge, (c)Test Mikroorganizmalarının Gram Boyama Sonrası Optik Mikroskopta 100x'lik Objektifte Görüntüleri (Koca Yılmaz ve diğerleri, 2019, s. 5).

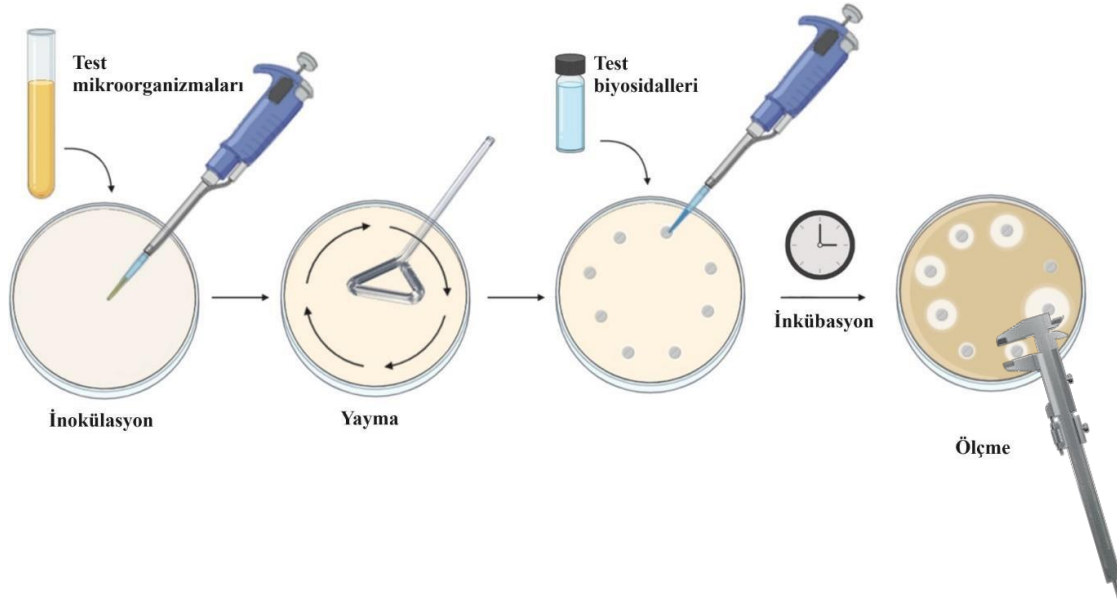
Biyosidal ajan olarak; araştırma kapsamında etil alkole ek olarak ticari markası ifade edilmeksizin 2 sentetik 2 organik biyosidal olmak üzere toplamda 5 ürün kullanılmış olup sırasıyla aşağıdaki gibidir:

Araştırmanın ana biyosidal ürününü %70'lik Etil alkol (Merck) oluşturmuş olup A olarak;

- Aktif maddesi %20'lik Klorheksidin diglukonat (CAS:242-354-0) sentetik biyosidal kullanılmış olup DZ1 olarak;
- Aktif maddesi %15'lik Poliheksanid (CAS:27083-27-8) kullanılmış olup sentetik biyosidal olarak kullanılmış olup DZ2 olarak;
- Aktif maddesi %3,9'lik Laktik asit (CAS:79-33-3) organik biyosidal olarak kullanılmış olup DZ3 olarak;
- Aktif maddesi %4,5 Asetik asit (CAS: 64-19-7) organik biyosidal olarak kullanılmış olup BS olarak kodlanmıştır.

Biyosidal ürünlerin eserden izole edilen mikroorganizmalar üzerine etkileri agar disk difüzyon yöntemi ile belirlenmiştir (Bauer ve diğerleri, 1966 s. 493-496.). Eserden izole edilen ve aktiveleştirilen bakteri kültürleri Mueller–Hinton Agar (Oxoid, Co., Wesel, Almanya) üzerine 100 µL olarak aşılacaktır. Bakteri kültürleri

MacFarland 0.5'e göre ayarlanmış olup drigalski özesi kullanılarak yayma ekim yapılmıştır. Bu plak üzerine 6 mm çapında steril diskler (Bioanalyse Turkey) yerleştirilmiş ve 3 paralelli olarak her diske 20 µL test edilen biyosidal ürünler emdirilmiştir. Hazırlanan bu kültürler 37 °C'de 24 saat inkübe edilmiştir. İnkübasyon sonrası tespit edilen zonlar (mm) kumpas yardımıyla ölçülmüştür (Bkz. Şekil 3). Çalışmada kullanılan mikroorganizmalara bağlı olarak referans antibiyotik diskleri uygulanmıştır. Referans antibiyotik olarak Eritromisin (15 µg/mL) kullanılmıştır (Oxoid, Almanya). Bu yöntemle mikroorganizmaların kullanılan biyosidal ajanlara karşı duyarlılık durumu belirlenmiştir.



Şekil 3. Agar Disk Difüzyon Yönteminin Şematik Görüntüsü (Guerrero Correa ve diğerleri, 2020, s. 1459)

Hızlandırılmış (yapay) yaşlandırma testleri; doğal yaşlanma sürecini hızlandırmak amacıyla test edilecek materyali iklimik kabinlerde sert iklim koşullarına maruz bırakma prensibine dayanmaktadır. Bu çalışmada biyosidal ürünlerin etkilerini gözlemlemek üzere koruma ve onarım araştırmalarında sıklıkla tercih edilen katkısız ve yüksek selüloz oranına sahip (%98 w/w) Whatman No:1 kağıdı kullanılmıştır (Zervos ve Moropoulou, 2006, s. 224). 2,5 x 2,5 cm ölçülerine sahip Whatman No:1 kağıtlarına 120µl biyosidal ürün uygulanmış 80 °C'de 329 saat (~13 gün) süreyle (doğal yaşlanma sürecinde 25 yılı ifade eden süre) yaşlandırma testine tabi tutulmuştur (Bansa, 2002, s. 107; Begin ve Kaminska, 2002, s. 102). Biyosidal ürün uygulamaları benzer şekilde her 329 saatte bir tekrarlanmış olup toplamda kağıt 75 yıl süreyle yaşlandırılmıştır. Kontrol grubu biyosidal uygulaması olmaksızın sadece 80 °C'de sırasıyla 13, 27 ve 41 günlük yaşlandırma testine tabi tutulmuştur.

Renk farklılıklarının hesaplanması, renk değişikliklerinin nicelleştirilmesi için gereklidir. Bu nedenle yapay yaşlandırma öncesi ve sonrası renk değişimleri standart CIE L*a*b* (Commission Internationale de L'Eclairage) renk sistemi kullanılarak analiz edilmiştir. CIE L*a*b* renk uzayı, L*, a* ve b* parametrelerinden oluşmaktadır (Mokrzycki ve Tatol, 2012, s. 15; Zervos ve diğerleri 2019; s. 25):

L* değeri: açıklık-koyuluk derecesini (0=siyah, 100=beyaz);

a* değeri: kırmızı ve yeşil rengin yoğunluk derecesini (kırmızı: a*>0, yeşil: a*<0);

b* değeri: sarı ve mavi rengin yoğunluk derecesini (sarı: b*>0, mavi: b*<0).

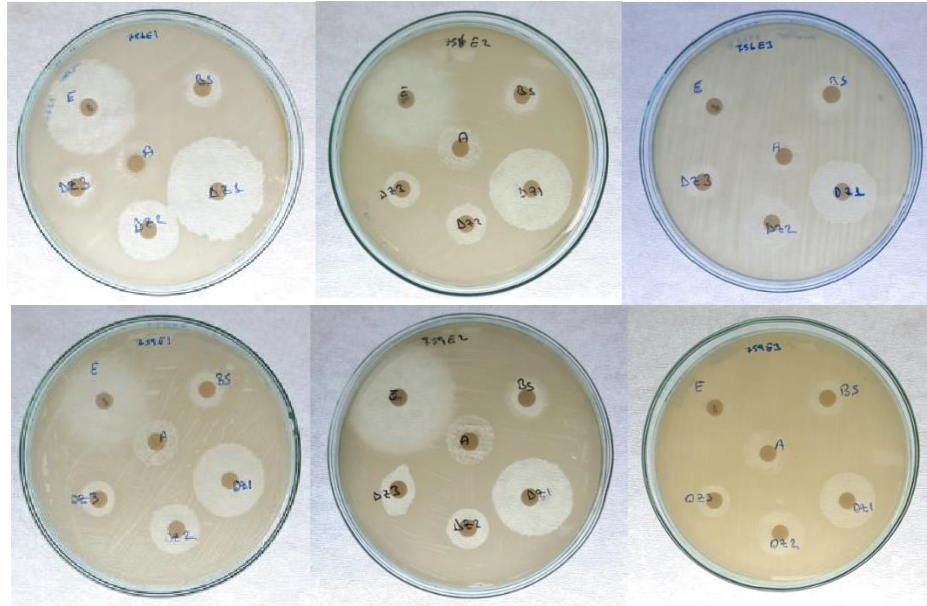
Yaşlandırma öncesi ve sonrası renk değişimleri ΔE formülü ile hesaplanmıştır.

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

Renk analizinin ardından Whatman No:1 kağıt örneklerinin lif deterasyonları SEM (taramalı elektron mikroskobu) görüntüleme teknolojisi ile tespit edilmiştir.

BULGULAR

Araştırma kapsamında test mikroorganizmalarına uygulanan biyosidal ürünlerin antimikrobiyal etkinliklerine dair nicel veriler Tablo 1’de; nitel veriler ise Şekil 4’de belirtilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, Eritromisine (kontrol antibiyotiği) kıyasla en yüksek zon çapı etken maddesi klorheksidin diglukonat (DZ1) olan biyosidal üründe tespit edilmiştir. *Micrococcus* sp. ve *Escherichia* sp. üzerinde kontrol antibiyotiğinin etkisiz (test mikroorganizmalarının antibiyotiğe dirençli olması) bulunması da oldukça dikkat çekicidir (Bkz. Şekil 4).



Şekil 4. (E)- Eritromisin, (BS)- Asetik Asit, (DZ1)- Klorheksidin diglukonat, (DZ2)-Poliheksanid, (DZ3)-Laktik asit, (A)-Etil Alkol Agar Disk Difüzyon Yöntemine Göre Sonuçları

Bakterilerin verdiği 22 - 34 (± 2) mm aralığındaki zon çapı ile sentetik bir biyosidal olan klorheksidin diglukonat’a karşı yüksek duyarlılıkta oldukları tespit edilmiştir. Organik biyosidal ürünlere karşı ise mevcut izolatların vermiş oldukları 11 (± 1) - 18 (± 2) mm zon çapı aralığı ile orta dirençte oldukları tespit edilmiştir (Bkz. Tablo 1).

Tablo 1. Biyosidal Ürünlerin Test Mikroorganizmalarına Karşı Antibakteriyel Etkisi (İnhibisyon Zon Çapları)

Örnek No	İnhibisyon Zon Çapı (mm)					
	Eritromisin	Etil alkol	Klorheksidin diglukonat	Poliheksanid	Laktik asit	Asetik Asit
<i>Streptobacillus</i> sp.	31 (±1)	17 (±1)	34 (±2)	21 (±0)	12 (±2)	13 (±1)
<i>Bacillus</i> sp.	30 (±2)	14 (±2)	28 (±2)	14 (±2)	13 (±1)	11 (±1)
<i>Micrococcus</i> sp.	0	15 (±1)	26 (±2)	17 (±1)	12 (±1)	11 (±1)
<i>Bacillus</i> sp.	29 (±1)	16 (±0)	28 (±2)	19 (±2)	13 (±1)	13 (±1)
<i>Streptobacillus</i> sp.	37 (±1)	16 (±1)	28 (±1)	15 (±1)	11 (±1)	11 (±1)
<i>Escherichia</i> sp.	0	18 (±2)	22 (±2)	16 (±1)	12 (±1)	14 (±2)

Araştırma kapsamında biyosidal ürünlerin mikroorganizmalar üzerindeki etkinliklerine paralel olarak kağıt üzerindeki etkinlikleri de araştırılmış olup bunun için iki aşamalı bir yöntem tercih edilmiştir. 80 °C’de kuru sıcaklıkta 329 saat boyunca yaşlandırılmaya bırakılan Whatman No:1 kağıtları biyosidal uygulamalarının ardından yaşlandırılmaya bırakılmıştır. Yaşlanma öncesi ve sonrası renk değişimleri renk spektrofotometre cihazı ile ölçülmüş olup elde edilen ΔE değerleri Tablo 2’de yer almaktadır. Eserin orijinal renginin kaybolmaması için ΔE değerinin 5’ten küçük olması gerekmektedir (Mokrzycki ve Tatol, 2012, s. 15). Renk analizi sonucuna göre etken maddesi asetik asit olan biyosidalin ΔE değeri 5’ten büyük tespit edilmiş olup restorasyon ve konservasyon uygulamalarına uygun olmadığı sonucuna ulaşılmıştır.

Tablo 2. Yapay Yaşlandırma Öncesi ve Sonrası Renk Analizleri

	Yaşlanma Öncesi				Yaşlanma Sonrası				
	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔL	Δa	Δb	ΔE	
Etil alkol	-0,33	0,47	0,32	0,66	Etil alkol	0,54	-0,36	-0,18	0,67
Klorheksidin diglukonat	-0,53	0,71	0,17	0,90	Klorheksidin diglukonat	1,25	0,03	-2,26	2,58
Poliheksanid	0,81	0,35	0,04	0,88	Poliheksanid	1,21	0,19	-1,67	2,07
Laktik asit	1,80	0,19	0,24	1,82	Laktik asit	1,92	-0,04	0,23	1,94
Asetik Asit	4,14	-0,67	-0,47	4,22	Asetik Asit	6,4	-1,0	-0,6	6,5

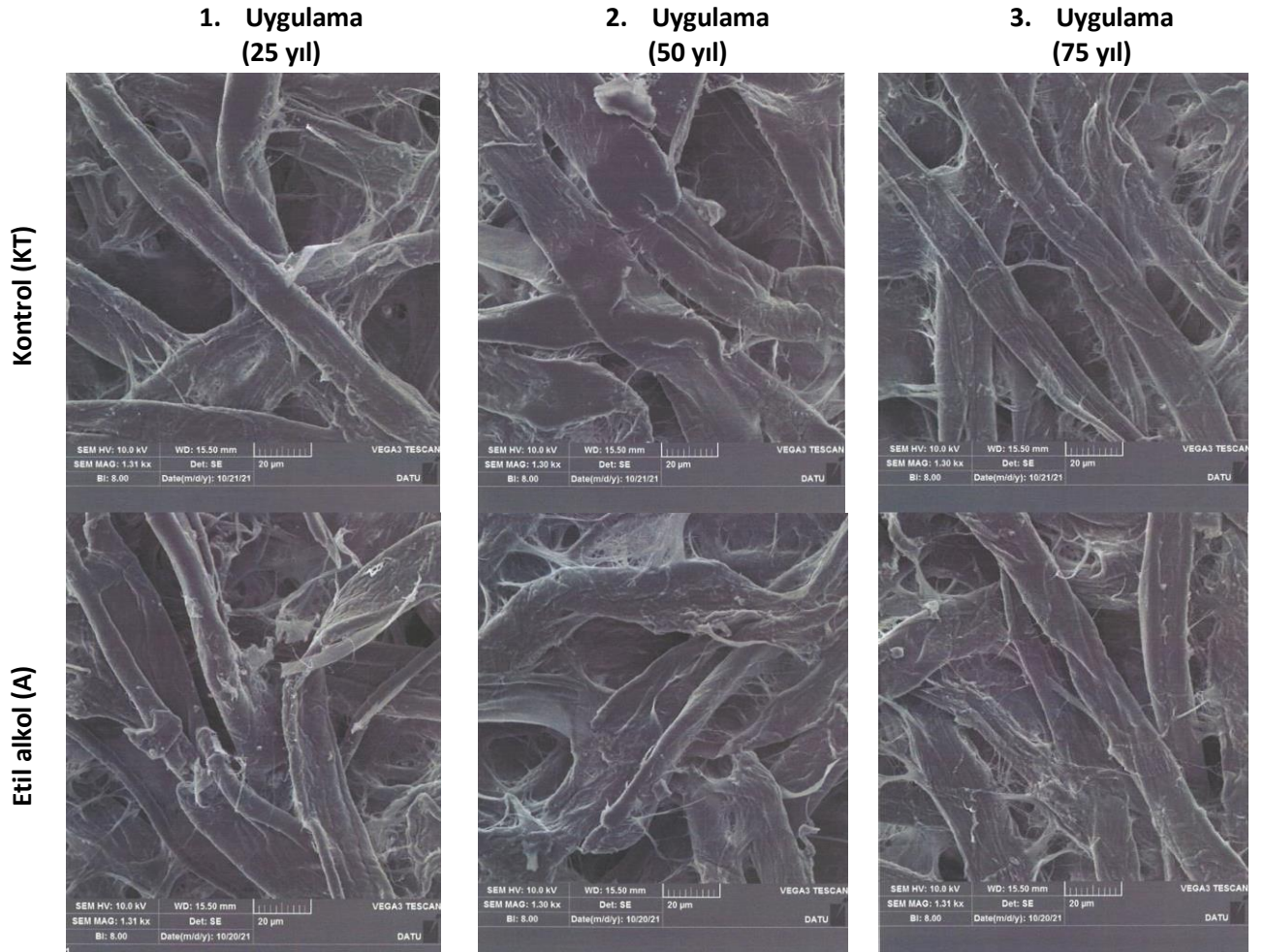
Renk analizi test sonuçlarına göre ΔE değeri 5’ten küçük olan örneklerinin lif deterasyonlarının tespiti SEM görüntüleme teknolojisi ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen görüntüler Şekil 3’te yer almaktadır.

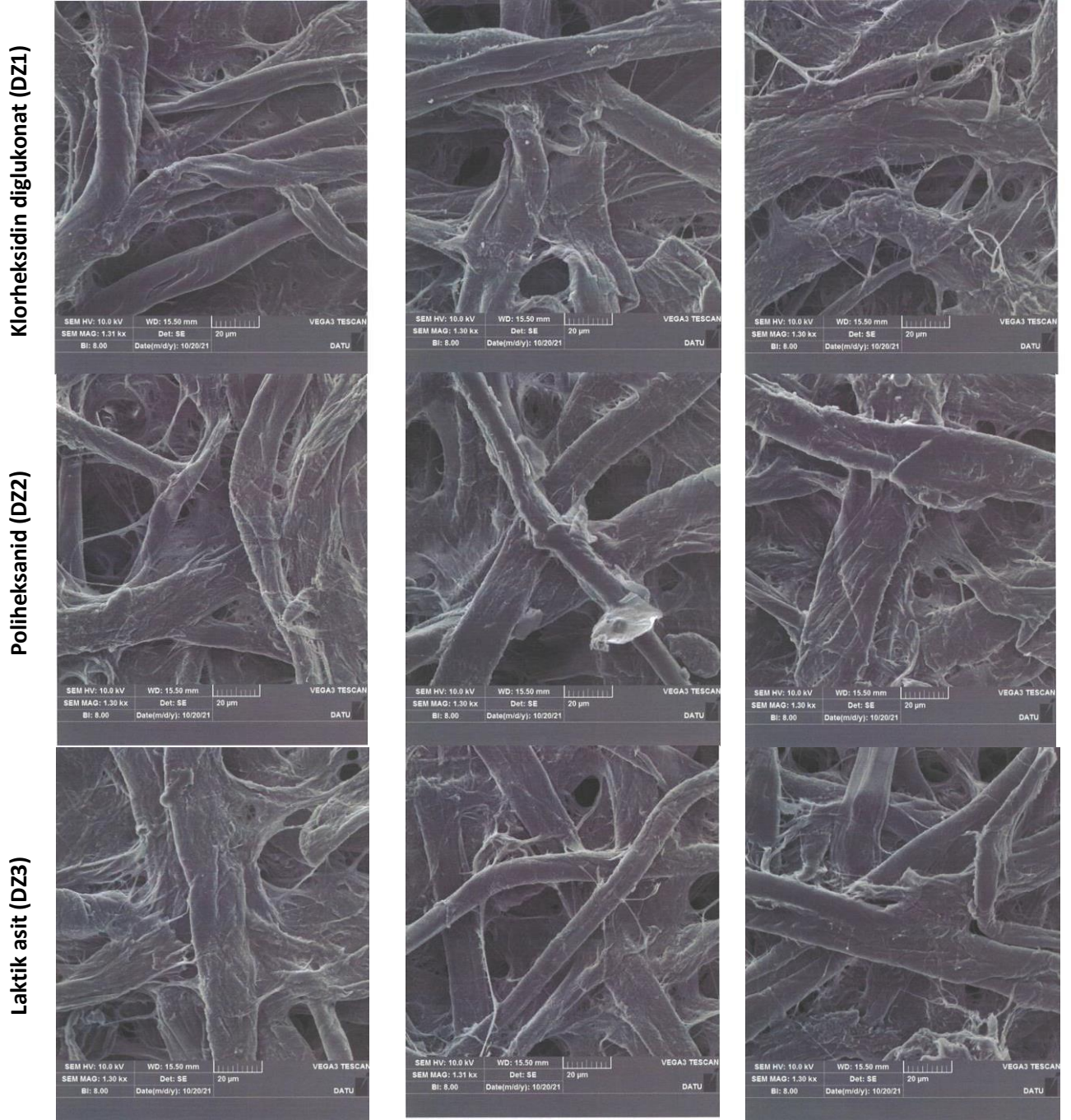
Numuneler sırasıyla;

- Hiçbir kimyasal solüsyon uygulaması yapılmayan kağıtlar 25 yıl yaşlandırma (KT-1), 50 yıl yaşlandırma (KT-2), 75 yıl yaşlandırma (KT-3) testine tabi tutulmuş kontrol grubu numunelerini,
- %70’lik etil alkol solüsyonunun uygulandıktan sonra sırasıyla 25 yıl yaşlandırma (1. uygulama A-1), 50 yıl yaşlandırma (2. uygulama A-2), 75 yıl yaşlandırma (3. uygulama A-3) testine tabi tutulmuş kağıt numunelerini,
- Aktif maddesi %20’lik Klorheksidin diglukonat (DZ1) uygulandıktan sonra sırasıyla 25 yıl yaşlandırma (1. uygulama DZ1-1), 50 yıl yaşlandırma (2. uygulama DZ1-2), 75 yıl yaşlandırma (3. uygulama DZ1-3)

testine tabi tutulmuş kağıt numunelerini,

- Aktif maddesi %15'lik Poliheksanid (DZ2) uygulandıktan sonra sırasıyla 25 yıl yaşlandırma (1. uygulama DZ2-1), 50 yıl yaşlandırma (2. uygulama DZ2-2), 75 yıl yaşlandırma (3. uygulama DZ2-3) testine tabi tutulmuş kağıt numunelerini,
- Aktif maddesi %3,9'lik Laktik asit (DZ3) uygulandıktan sonra sırasıyla 25 yıl yaşlandırma (1. uygulama DZ3-1), 50 yıl yaşlandırma (2. uygulama DZ3-2), 75 yıl yaşlandırma (3. uygulama DZ3-3) testine tabi tutulmuş kağıt numunelerini ifade etmektedir.





Şekil 3. SEM Analizi Sonuçları

Biyosidal uygulanıp yaşlandırma testlerine tabi tutulan kâğıt numuneleri lif yapısı açısından kontrol grubuyla SEM görüntülerine göre kıyaslanmıştır. Kontrol grubuna göre yapılan analizler neticesinde azdan çoğa doğru deterasyon sırası;

- Kontrol 1'e göre: DZ1-1<DZ2-1<AL-1<DZ3-1
- Kontrol 2'ye göre: DZ1-2<DZ2-2<DZ3-2<AL-2
- Kontrol 3'e göre: DZ1-3<DZ2-3<DZ3-3<AL-3 olduğu tespit edilmiştir.

Analiz sonuçlarına göre biyosidal uygulanan örneklerde lif deterasyonu yıllara göre artış göstermiştir. Biyosidal işlem görüp kontrol grubuna en yakın lif deterasyonuna uğrayan örnek Klorheksidin diglukonat (DZ1) olarak belirlenmiştir. Bununla beraber en yaygın kullanılan %70'lik etil alkol (A) solüsyonlarının kâğıt numunelerinin lif yapılarına diğer biyosidallere göre daha fazla zarar verdiği tespit edilmiştir. Özellikle bahsi geçen bozulmalar kâğıdın lif yapılarının düzleşerek kırıldığı ve fibrilleşerek kısaldığı deterasyonlardır. Bu deterasyonun dehidrasyon ve selüloz zincirinin kırılma kaynaklı olduğu düşünülebilir.

SONUÇ

Gazi Üniversitesi, Gazi Eğitim Fakültesi, Biyoloji Eğitimi Anabilim Dalı Mikrobiyoloji Laboratuvarı'nda 756 ve 759 arşiv numaralı eserlerden identifikasyonları biyokimyasal testlerle tespit edilen; Streptobacillus sp. Bacillus sp. Micrococcus sp. Bacillus sp. Streptobacillus sp. Escherichia sp. cinsleri test mikroorganizmalarını oluşturmuştur. Araştırmada 5 biyosidal ürünün kâğıt ve mikroorganizmalar üzerindeki etkisi ayrı ayrı araştırılmıştır. Karşılaştırma yapabilmek için kontrol biyosidal grubunu konservasyon uygulamalarında en çok tercih edilen %70'lik etil alkol (A) oluşturmuştur.

SEM analizi ve disk difüzyon testi sonuçlarına göre kâğıt lifine en az zararı verirken, mikroorganizmalara karşı en yüksek korumayı sağlayan **sentetik** biyosidal ürünün aktif maddesi %20'lik klorheksidin diglukonat (DZ1) olduğu tespit edilmiştir. Bu biyosidal ürün yaşlandırma testinin ardından kâğıtta bıraktığı renklenme değeri yani ΔE değerinin de 5'ten küçük olması nedeniyle konservasyonda kullanılabilir olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Bir diğer sentetik biyosidal olan aktif maddesi %15'lik poliheksanid (DZ2) klorheksidin diglukonat kadar yüksek zon çapı vermese de ΔE değerinin 5'ten küçük olması ve mikroorganizmalara karşı oldukça yüksek direnç göstermesi nedeniyle aktif ve pasif konservasyonda kullanıma uygun olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Karboksilik asit grubundan asetik asit ve laktik asit araştırmaya alınan iki biyosidal ürünün aktif maddelerini oluşturmaktadır. Yaşlanma sonrası asetik asitten elde edilen verilere göre ΔE değerinin 5'ten yüksek olduğu tespit edilmiş olup kâğıtta sararmaya neden olduğu iddiaları literatür ile paralellik göstermiştir. Laktik asitin ΔE değerinin 5'ten düşük ve zayıf asit olması nedeniyle nötrleştirme işlemleri için değerlendirilmeye alınabileceğini düşündürmüştür.

SEM analizi ve disk difüzyon testi sonuçlarına göre kâğıt lifine en az zararı verirken mikroorganizmalara karşı en yüksek korumayı sağlayan **organik** biyosidal ürünün ise aktif maddesi %3,9'lik laktik asit (DZ3) olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca DZ3 gerek lif deterasyonu gerekse disk difüzyon test sonuçları ile %70'lik etil alkol (AL) ile paralellik göstermektedir. Bu biyosidal ürün yaşlandırma testinin ardından kâğıtta bıraktığı renklenme değeri yani ΔE değerinin de 5'ten küçük olması nedeniyle konservasyonda kullanılabilir olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Günümüzde hem uygulaması kolay olduğu hem de rahat erişilebildiği için yaygın olarak mikroorganizmaların dezenfeksiyonunda tercih edilen %70'lik etil alkolün kâğıt lifine verdiği zarar ile yeni mikroorganizmaların gelip

yerleşmesine ve üremesine ortam sağlayacak niteliktedir. Ayrıca disk difüzyon testi sonucu elde edilen veriler literatürde %70'lik etil alkolün mikroorganizma üzerindeki etkinliğinin çok kısa sürdüğü yönündeki bulguları destekler niteliktedir.

Sonuç olarak, aktif maddesi %3,9'lik laktik asit (DZ3 kodlu) olan biyosidal ürün kağıttaki renk değişimi, disk difüzyon test sonucu ve kağıt lifinde bıraktığı deterasyon açısından değerlendirildiğinde %70'lik etil alkol ile ciddi bir paralellik gösterdiği tespit edilmiştir. Zayıf asit kategorisinde değerlendirilen laktik asit yüksek konsantrasyonlarda kuvvetli asitler kadar zarar vereceği göz önünde bulundurulmalıdır. Düşük konsantrasyonda kullanılması nedeniyle etil alkol ile bu benzerliğe sahip olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKÇA

- Adcock, E. P. (2011). Kütüphane Malzemesinin Bakım ve Kullanımında İfla İlkeleri. (Çev. N. Somer), İstanbul. (Eserin orijinali 1998'de yayımlandı).
- Arai, H. (2000). Foxing Caused by Fungi: Twenty-Five Years of Study. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 46(3), 181-188. [https://doi.org/10.1016/s0964-8305\(00\)00063-9](https://doi.org/10.1016/s0964-8305(00)00063-9)
- Bacilková, B. (2006). Study on the Effect of Butanol Vapours and other Alcohols on Fungi. *Restaurator*, 27(3), 186-199. <https://doi.org/10.1515/rest.2006.186>
- Bansa, H. (2002). Accelerated Ageing of Paper: Some Ideas on its Practical Benefit. *Restaurator*, 23,106-117. <https://doi.org/10.1515/rest.2002.106>
- Barański, A., Łagan, J. M., ve Łojewski, T. (2005). Acid-catalysed degradation. In M. Strlič & J. Kolar (Eds.), Ageing and stabilisation of paper (ss. 85–100). National and University Library. <http://www.science4heritage.org/papyllum/Papyllum%20Book%20WEB.pdf>
- Bauer, A. W., Kirby, W. M., Sherris, J. C. ve Turck, M. (1966). Antibiotic susceptibility testing by a standardized single disk method. *American journal of clinical pathology*, 45(4), 493–496. https://doi.org/10.1093/ajcp/45.4_ts.493
- Baydar, N. (2001). Kütüphanelerdeki El Yazmalarının Pasif Konservasyonu. *Türk Kütüphaneciliği*, 15, 365-377.
- Begin, P. L. ve Kaminska, E. (2002). Thermal accelerated ageing test method development. *Restaurator*, 23(2), 89-105.
- Bendix, C. ve More, T. E. (2023). The Ten Agents of Deterioration. A. Bainbridge (Eds.) Conservation of Books. (ss. 365-385). New York:Taylor & Francis Group.
- Cappitelli, F., Cattò, C. ve Villa, F. (2020). The Control of Cultural Heritage Microbial Deterioration. *Microorganisms*, 8(10), 1542. <https://doi.org/10.3390/microorganisms8101542>

- Dunca, I. S., Tanase, C., Padurariu, C., Balaes, T., Ardelean, E. ve Puica, M. N. (2014). Study of the Contaminating Microbiota of Old Paper Supports. *European Scientific Journal*, 3, 237-251.
- Guerrero Correa, M., Martínez, F. B., Vidal, C. P., Streitt, C., Escrig, J. ve De Dicastillo, C. L. (2020). Antimicrobial metal-based nanoparticles: a review on their synthesis, types and antimicrobial action. *Beilstein Journal Nanotechnology*, 11, 1450–1469. <https://doi.org/10.3762/bjnano.11.129>
- Hueck, H.J. (1965) The Biodeterioration of Materials as a Part of Hylobiology. *Material und Organismen*, 1, 5-34.
- Kalaskar, P. G. ve Zodpe, S. N. (2016). Biodeterioration of Library Resources and Possible Approaches for their Control. *International Journal of Applied Research*, 2(7), 25-33.
- Karakasidou, K., Nikolouli, K., Amoutzias, G. D., Pournou, A., Manassis, C., Tsiamis, G. ve Mossialos, D. (2018). Microbial diversity in biodeteriorated Greek historical documents dating back to the 19th and 20th century: A case study. *MicrobiologyOpen*, 7(5), 1-11. <https://doi.org/10.1002/mbo3.596>
- Kartopu, E. (2001). Bir Yazı Yüzeyi Olan Kağıdın Öyküsü. *Marmara İletişim Dergisi*, 11(11), 283-290. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/maruid/issue/444/3480>
- Kathpalia, Y. P. (1990). Arşiv Malzemesinin Korunması ve Restorasyonu. (Çev. N. Somer), T.C. Başbakanlık Devlet Arşivleri Genel Müdürlüğü, Cumhuriyet Arşivi Dairesi Başkanlığı, Yayın No:6, Ankara: Başbakanlık Basımevi (Eserin orijinali 1973'te yayımlandı).
- Keş, Y. ve Akın, K. (2017). 15. yy. Avrupa ve Osmanlı El Yazma Kitaplarında Yazı, Süsleme ve Tasarım Anlayışı. *Yıldız Journal of Art and Design*, 4 (2), 104-127. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/yjad/issue/33125/354216>
- Kiraz, M. N. (2018, Nisan). El Yazmalarının Koruma Sorunları ve Çözüm Önerileri. III. Uluslararası Akdeniz Sanat Sempozyumu Kültürel Mirasın Korunması ve Yaşatılması Sempozyumu'nda sunulan bildiri, Antalya.
- Koca Yılmaz, A. S., Akyol A. A. ve Katircioğlu H. (2019). Koruma Bakış Açısıyla El Yazmalarında Görülen Biyodeterasyon. *Akademik Sanat*, 5: 1-15. <https://doi.org/10.34189/asd.5.11.001>
- Kuzucuoğlu, A. H. (2014). Arşiv ve Kütüphanelerdeki Risklere Yönelik Pasif Korumanın Önemi. *Türk Kütüphaneciliği*, 28 (3), 338-351.
- Lattuati-Derieux, A., Bonnassies-Termes, S. ve Lavédrine B. (2004). Identification of volatile organic compounds emitted by a naturally aged book using solid-phase microextraction/gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1026 (1-2), 9-18. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2003.11.069>
- Lavoine, N., Tabary, N., Desloges, I., Martel, B., ve Bras, J. (2014). Controlled release of chlorhexidine digluconate using β -cyclodextrin and microfibrillated cellulose. *Colloids and surfaces. B, Biointerfaces*,

- Ligterink, F. ve Di Pietro, G. (2018). The limited impact of acetic acid in archives and libraries. *Heritage Science*, 6(59), 1-12. <https://doi.org/10.1186/s40494-018-0225-y>
- Mahmood, Z.U. ve Mari, H. M. (2013). Deterioration of Library Resources and its Causes: Theoretical Review. *International Journal of Basic and Applied Science*, 01(04), 773-778.
- Mokrzycki, W. ve Tatol M. (2012). Colour difference ΔE - A survey. Poland.
- Nittérus, M. (2000). Ethanol as Fungal Sanitizer in Paper Conservation. *Restaurator*, 21, 101-115. <https://doi.org/10.1515/rest.2000.101>
- Piñar, G., Sterflinger, K. ve Pinzari, F. (2013, Nisan). The Microflora Inhabiting Leonardo da Vinci's Self Portrait: a Fungal Role in Foxing Spots. Paper Presented at the Paper Conservation: Decisions & Compromises, ICOM-CC Graphic Documents Working Group Interim Meeting, Vienna.
- Pinzari, F., Pasquariello, G. ve De Mico, A. (2006). Biodeterioration of Paper: A SEM Study of Fungal Spoilage Reproduced Under Controlled Conditions. *Macromolecular Symposia* 238, 57-66. <https://doi.org/10.1002/masy.200650609>
- Pinzari, F. (2011). Microbial Ecology of Indoor Environments: The Ecological and Applied Aspects of Microbial Contamination in Archives, Libraries and Conservation Environments. Sabah A. Abdul-Wahab (Ed.), Sick Building Syndrome (s. 153- 178). Switzerland: Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-642-17919-8_9
- Shahani, C. ve Harrison, G. (2002). Spontaneous formation of acids in the natural aging of paper. In: Daniels V, Donithorne A, Smith P, editors. Works of art on paper, books, documents and photographs. Techniques and conservation. Congress of the international institute for conservation, London: International Institute for Conservation of Historic; Artistic Works. 189–92. <https://doi.org/10.1179/sic.2002.47.s3.039>
- Sequeira, S. O., Cabrita, E. J. ve Macedo, M. F. (2012). Antifungals on paper conservation: An overview. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 74, 67-86. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2012.07.011>
- Sequeira, S. O., Phillips, A. J. L., Cabrita, E. J. ve Macedo, M. F. (2017). Ethanol as an antifungal treatment for paper: short-term and long-term effects. *Studies in Conservation*, 62, 33-42. <https://doi.org/10.1080/00393630.2015.1137428>
- Sterflinger, K. ve Pinzari, F. (2012). The Revenge of Time: Fungal Deterioration of Cultural Heritage with Particular Reference to Books. *Paper and Parchment. Environmental Microbiology*, 14, 559-566. <https://doi.org/10.1111/j.1462-2920.2011.02584.x>
- Wu, Y., Yang, Y., Liu, H., Yao, X., Leng, F., Chen, Y. ve Tian, W. (2017). Long-term antibacterial protected cotton fabric coating by controlled release of chlorhexidine gluconate from halloysite nanotubes. *RSC Advances*, 31 (7), 18917-18925.
-

- Zhang, X., Yan, Y., Yao, J., Jin, S. ve Tang, Y. (2023). Chemistry directs the conservation of paper cultural relics. *Polymer Degradation and Stability*, 207, (110228), 1,15.
- Zervos, S. ve Moropoulou, A. (2006). Methodology and Criteria for the Evaluation of Paper Conservation Interventions: A Literature Review. *Restaurator*, 27, 219-274. <https://doi.org/10.1515/rest.2006.219>
- Zervos, S. (2010). Natural and accelerated ageing of cellulose and paper: A literature review. In A. Lejeune & T. Deprez (Eds.), *Cellulose: Structure and Properties, Derivatives and Industrial Uses* (ss. 155-203). New York: Nova Publishing.
- Zervos, S. ve Alexopoulou, I. (2015). Paper conservation methods: a literature review. *Cellulose*, 22, 2859-2897. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0699-7>
- Zervos, S., Choulis, K. ve Panagiaris, G. (2019). Pure cellulose paper ageing in sealed vessels. Autocatalytic depolymerization model revisited. *Journal of Integrated Information Management*, 04(02), 24-28.