

精油复配防霉剂在纸质文献储藏包装上的应用

黄倩¹, 王建清¹, 高康²

(1. 天津科技大学, 天津 300222; 2. 奥瑞金包装股份有限公司, 北京 101407)

摘要: **目的** 研究牛至、柠檬草精油复配防霉剂应用于纸质文献储藏包装。**方法** 在高温高湿加速实验条件下,通过GC-MS分析纸盒内防霉剂浓度变化,并检测纸样表面菌落总数的变化。**结果** 防霉剂配方为柠檬草精油(0.25 $\mu\text{L/mL}$)+牛至精油(0.25 $\mu\text{L/mL}$)时,与对照组相比,内壁涂布防霉剂的纸盒可将内装纸质文献霉变周期延后3.7倍,内置防霉小包的纸盒可将其霉变周期延后4.6倍。**结论** 无论是将防霉剂涂布于包装盒内表面,还是内置防霉剂小包于纸盒内,都能有效抑制内装纸制品表面霉菌的生长。

关键词: 牛至精油; 柠檬草精油; 纸质文献; 储藏包装

中图分类号: TB485.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2015)13-0056-04

Application of Compound Essential Oil Fungistat for the Preservation Packaging of Paper Documents

HUANG Qian¹, WANG Jian-qing¹, GAO Kang²

(1. Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China;

2. ORG Packaging Co., Ltd., Beijing 101407, China)

ABSTRACT: This study explored the application of compound fungistat containing oregano essential oil and lemongrass essential oil for the preservation packaging of paper documents. The volatile concentration of fungistat within packaging was analyzed by GC-MS and the change of CFU of mould growing on the surface of paper sample was detected at 35 $^{\circ}\text{C}$, RH90%. With the compound fungistat formula of 0.25 $\mu\text{L/mL}$ lemongrass essential oil mixed with 0.25 $\mu\text{L/mL}$ oregano essential oil, carton coated with the fungistat can delay the mildew cycle of paper inside by 3.7 times, carton packed with fungistat packet can delay it by 4.6 times, compared with the control group. The two kinds of preservation packaging both can control the growth of mould on the paper inside efficiently.

KEY WORDS: oregano essential oil; lemongrass essential oil; paper documents; preservation packaging

绘画艺术品、书籍、档案等纸制文献承载着重要的科学文化信息,由于纸张材质自身的特性,导致其极易被外界因素影响并造成污损,影响其寿命和保存价值^[1-2]。在温湿度适宜的条件下,纸张极易受到霉菌的侵染,一旦发生霉变,霉菌会以纤维素为养分分解腐蚀纸张,削弱其强度^[3-5],而霉菌生长过程中产生的色素和有机酸将会对纸张造成不可挽回的损害^[6]。牛

至和柠檬草2种天然植物精油抗菌性能突出,对于霉菌生长具有抑制作用^[7-8],文中将两者复配使用,利用植物精油易于挥发的特点,将其作为气相防霉剂并与纸盒包装相结合,控制纸张致病霉菌的生长。植物源防霉剂与对二氯苯等人工合成防霉剂相比更加符合人们对绿色安全健康的要求,为纸质文献保护包装提供一种新的思路和方法。

收稿日期: 2014-12-26

作者简介: 黄倩(1989—),女,河北邯郸人,天津科技大学硕士生,主攻包装材料与技术。

通讯作者: 王建清(1953—),男,湖南人,天津科技大学教授、博导,主要研究方向为包装材料与包装技术。

1 实验

1.1 材料与设备

材料:宣纸(生宣),产地安徽泾县;打印纸,天章纸品;柠檬草精油,自行提取;牛至精油,长沙格绿生物科技有限公司;黑曲霉,沈阳农业大学食品学院;球毛壳霉、草本枝孢霉,中国普通微生物菌种保管中心。

设备:恒温恒湿箱,MESL302-001,巨孚仪器(苏州)有限公司;气相色谱仪,GC-2010,日本岛津仪器公司。

1.2 方法

1.2.1 试样的制备

依照 GB/T 464—2008^[9]将宣纸及打印纸在电热恒温鼓风干燥箱中以 105 ℃干热老化 72 h 后,用喷壶在其表面均匀地喷洒加入了黑曲霉、草本枝孢霉、球毛壳霉等 3 种致病菌的马铃薯培养液,待干燥后裁切为 3 cm × 3 cm 大小的小纸片,备用。

1.2.2 精油最低抑菌浓度的确定及复配实验

精油的最低抑菌浓度采用琼脂稀释法^[10]测定,精油的复配抗菌效果采用琼脂稀释棋盘法^[11]测定,分别以牛至精油和柠檬草精油各自最低抑菌浓度(MIC)的 1, 1/2, 1/4 倍,按照三因子二次正交的方法(表 1)复配,以分级抗菌浓度指数(FICI)评价^[12-13]。

表 1 正交试验设计
Tab.1 Orthogonal experimental design

组别	柠檬草精油	牛至精油	组合水平
1	1(1MIC)	1(1MIC)	A1B1
2	1(1MIC)	2(1/2 MIC)	A1B2
3	1(1MIC)	3(1/4 MIC)	A1B3
4	2(1/2 MIC)	1(1MIC)	A2B1
5	2(1/2 MIC)	2(1/2 MIC)	A2B2
6	2(1/2 MIC)	3(1/4 MIC)	A2B3
7	3(1/4 MIC)	1(1MIC)	A3B1
8	3(1/4 MIC)	2(1/2 MIC)	A3B2
9	3(1/4 MIC)	3(1/4 MIC)	A3B3

1.2.3 防霉包装的制备与实验条件

实验所用纸盒包装制造尺寸为 100 mm × 100 mm × 100 mm。将防霉剂涂布于纸箱的内壁一侧,或将内置载药棉球的无纺布小包贴于纸箱内壁一侧后,将预先

制备的纸样放入防霉包装纸盒中,置于恒温恒湿箱内(温度(35 ± 2) ℃,相对湿度(90 ± 2)%)。

1.2.4 包装内防霉剂挥发浓度的测定

使用气相色谱质谱联用(GC-MS)法^[14]检测包装内有效抑菌物质的挥发浓度。将包装盒边缘用封箱胶带密封,选取一个侧面的中心为取气点,每隔 4 d,用气体进样针手动取气 1 mL。

1.2.5 纸张表面菌落总数的测定

参照 GB 4789.15—2010 中的方法^[15]测试纸张表面菌落总数的变化。

2 结果与分析

2.1 牛至柠檬草精油复配配方的确定

牛至精油及柠檬草精油对 3 种主要致病菌的最低抑菌浓度测试结果见表 2。结果表明,牛至精油的抑菌效果优于柠檬草精油,且 2 种精油对不同菌种的最低抑菌浓度存在差异,球毛壳菌的抗药性最差,黑曲霉和草本枝孢霉的抗药性接近。

表 2 牛至精油和柠檬草精油的最低抑菌浓度
Tab.2 The minimum inhibition concentration of the oregano essential oil

菌种		最低抑菌浓度/(μ L·mL ⁻¹)				
		1	0.5	0.25	0.125	0.0625
牛至精油	黑曲霉	-	-	+	++	+++
	草本枝孢霉	-	-	+	++	+++
	球毛壳霉	-	-	-	+	++
柠檬草精油	黑曲霉	-	+	++	+++	+++
	草本枝孢霉	-	+	++	+++	+++
	球毛壳霉	-	-	+	+	+++

注:“-”代表不长菌;“+”代表极少菌;“++”代表大量菌;“+++”代表极大量菌。

精油复配的实验结果见表 3,分析可知,第 1, 2, 3, 4, 5, 7 和 8 组的载药量均能抑制黑曲霉和草本枝孢霉的生长,因此柠檬草和牛至精油复配的分级抑菌指数(FICI)为 0.75 即第 8 组配方(柠檬草精油(0.25 μL/mL)+牛至精油(0.25 μL/mL)),表现为相加作用。柠檬草和牛至精油复配对球毛壳霉的最小 FICI 为 1.25,即表现为无关作用。由于 2 种精油对球毛壳霉的最低抑菌浓度低于草本枝孢霉和球毛壳霉,故柠檬草精油(0.25 μL/mL)+牛至精油(0.25 μL/mL)可以抑制上述 3 种霉菌的生长,故以此剂量作为最终配方与纸盒包装相结合。

表3 柠檬草和牛至精油联合抑菌效果评价
Tab.3 Joint inhibition effect of lemongrass and oregano essential oil

菌种	1	2	3	4	5	6	7	8	9
黑曲霉	-	-	-	-	-	+	-	-	++
草本枝孢霉	-	-	-	-	-	+	-	-	++
球毛壳霉	-	-	-	+	+	+	-	+	++
抑菌指数	2	1.5	1.25	1.5	1	0.75	1.25	0.75	0.5

注：“-”代表不长菌；“+”代表极少菌；“++”代表大量菌；“+++”代表极大量菌。

2.2 包装纸盒内防霉剂浓度的变化

各取牛至精油、柠檬草精油 250 μL 均匀混合后与纸盒配合使用,使盒内防霉剂浓度与配方 8 相同,并以牛至和柠檬草精油的主要成分香芹酚和柠檬醛为目标物,检测包装纸盒内防霉剂浓度的变化。

内壁涂布防霉剂的包装内香芹酚(X组)和柠檬醛(N组)的峰面积随时间变化的情况见图1。包装中牛至精油和柠檬草精油的浓度均在第5天时达到峰值,随后包装内的2种精油浓度均随时间的延长迅速下降,当实验天数达到41 d时,2种精油均难以检出。

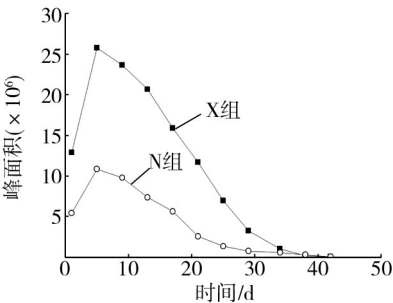


图1 涂布型包装内香芹酚和柠檬醛峰面积随时间的变化
Fig.1 The change of carvacrol and citral peak with time in carton coated with fungistat

内置防霉小包的包装内抑菌物浓度变化见图2,包装内牛至精油和柠檬草精油的浓度分别在第13天和第9天达到最大值。其中造成2种精油挥发速率不同的原因是,柠檬醛的沸点低于香芹酚,更易于挥发,因此柠檬草精油挥发的比牛精油至要快。33 d后,包装内2种精油含量极低。

2.3 包装内纸样表面菌落总数的变化

不同包装内的纸样表面菌落总数变化见图3,通过对比未添加防霉剂的纸盒(ck组)、内壁涂布防霉剂的纸盒(T组),以及内置防霉剂小包的纸盒(B组)等包装内纸样表面菌落总数的变化可知,2种防霉包装

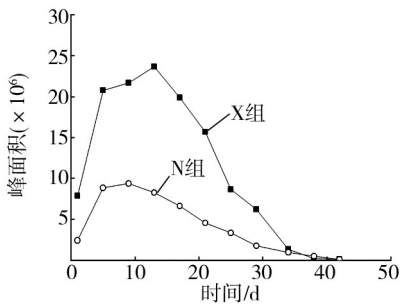


图2 防霉小包型包装内香芹酚和柠檬醛峰面积随时间的变化
Fig.2 The change of carvacrol and citral peak with time in carton with a fungistat packet

均可较好地控制纸样表面霉菌的生长。其中T组储存期到达第29天时,包装内纸样表面菌落总数(72 cfu/cm²)与初始值(57 cfu/cm²)水平接近,此后防霉包装无法继续抑制霉菌的生长。B组储存期到达第37天时仍可将纸张表面的菌落总数控制在65 cfu/cm²以内,但37 d后霉菌开始加速生长,失去防霉效力。

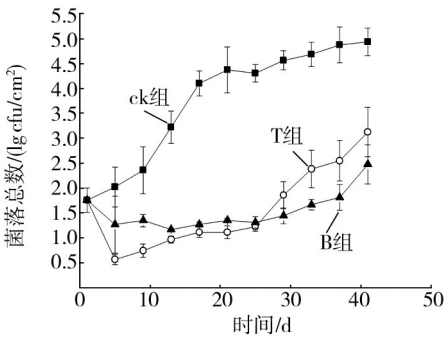


图3 不同包装形式对纸样表面菌落总数的影响
Fig.3 The influence of compound fungistat on CFU of mould growing on the surface of paper sample in carton with fungistat

ck组纸样在第9天时肉眼可见霉菌的生长,此时纸张表面的菌落总数为223 cfu/cm²,而T组纸样在第33天(240 cfu/cm²)达到这一水平,内壁涂布防霉剂的包装将霉变周期延后了3.7倍。B组纸样在第41天时(296 cfu/cm²)可见霉菌的生长,内置防霉剂的包装将霉变周期延后了4.6倍。

包装内防霉剂浓度的高低,直接反映了包装的防霉效力,在29 d之前T组的防霉效果优于B组。这是由于T组包装盒内的防霉剂直接挥发进入包装内的气氛环境,且浓度高于B组,故实验初期涂布型包装的防霉效果较好,但内壁涂布防霉剂的纸盒内精油逸散的速率高于内置防霉小包的纸盒,故实验后期涂布型包装内的防霉剂浓度低于防霉小包型包装内的浓度,故此时内置防霉小包的纸盒防霉效果更优。

3 结语

在温度为 $(35 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、相对湿度为 $(90 \pm 2)\%$ 的加速实验条件下,以牛至柠檬草复精油配防霉剂与纸盒包装结合使用,可以有效延缓内置纸质文献霉变现象。相同条件下,纸盒内置防霉小包后防霉效果优于内壁涂布防霉剂的纸盒,与对照组相比,内壁涂布防霉剂的纸盒可将内装纸质文献霉变周期延后3.7倍,内置防霉小包的纸盒则可将其霉变周期延后4.6倍。

参考文献:

- [1] 王博. 影响纸质文物的五大环境因素[J]. 中国文物科学研究, 2011(2): 62—66.
WANG Bo. Five Main Environmental Factors Influences Paper Relics[J]. China Cultural Heritage Scientific Research, 2011(2): 62—66.
- [2] 张晓梅, 卞景, 韩秀琴. 清代档案纸张保存状况及劣变原因分析[J]. 档案学通讯, 2012(4): 70—75.
ZHANG Xiao-mei, BIAN Jing, HAN Xiu-qin. Preservation Condition of Qing Dynasty Archive Paper and Analysis of the Deterioration Reasons[J]. Archives Science Bulletin, 2012(4): 70—75.
- [3] 陶琴. 霉菌对档案的危害及其防治技术研究进展[J]. 档案通信学, 2013(6): 299—301.
TAO Qin. The Damage of Mould to Archives and the Research Advance on Its Control Technologies[J]. Archives Science Bulletin, 2013(6): 299—301.
- [4] KONKOL N R, MCNAMARA C J, HELLMAN E. Early Detection of Fungal Biomass on Library Materials[J]. Journal of Cultural Heritage, 2012(13): 115—119.
- [5] 李蔓. 对纸质文物霉菌危害的防治[J]. 中国文物科学研究, 2011(4): 34—37.
LI Man. The Prevention and Control to Mold Contamination of Paper Relics[J]. China Cultural Heritage Scientific Research, 2011(4): 34—37.
- [6] 徐文娟, 诸品芳. 纸质文物变色原因及脱色方法研究进展[J]. 文物保护与考古科学, 2010, 22(2): 92—96.
XU Wen-juan, ZHU Pin-fang. The Mechanism of Discoloration of Paper Relics and Research Advance on Its Decolorization Methods[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2010, 22(2): 92—96.
- [7] 王新伟, 杜会云, 宋玉函, 等. 牛至油、香芹酚、柠檬醛和肉桂醛抗真菌研究[J]. 食品科技, 2011, 36(2): 193—196.
WANG Xin-wei, DU Hui-yun, SONG Yu-han, et al. Antimicrobial Activity of Oregano Essential Oil, Carvacrol, Citral and Cinnamaldehyde[J]. Food Science and Technology, 2011, 36(2): 193—196.
- [8] NIKOS G T, COSTAS D E. Antifungal Activity of Lemongrass Essential Oil Against Key Postharvest Pathogens[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2007, 8(2): 253—258.
- [9] GB/T 464—2008, 纸和纸板的干热加速老化[S].
GB/T 464—2008, Accelerated Aging (Dry Heat Treatment) of Paper and Board[S].
- [10] 肖永红, 李耘, 刘健, 等. 安妥沙星琼脂稀释法体外抗菌活性测定临界浓度初步研究[J]. 中国抗生素杂志, 2010, 35(6): 462—468.
XIAO Yong-hong, LI Yun, LIU Jian, et al. A Primary Study of Antofloxaicin Breakpoints for Agar-dilution Sensitivity Test[J]. Chinese Journal of Antibiotics, 2010, 35(6): 462—468.
- [11] 龚燕飞, 曾强, 刘湘林, 等. 替加环素与头孢哌酮/舒巴坦联用对耐亚胺培南鲍曼不动杆菌体外抗菌活性分析[J]. 中国抗生素杂志, 2013, 38(12): 947—950.
GONG Yan-fei, ZENG Qiang, LIU Xiang-lin, et al. In Vitro Effect of Cefoperazone/Sulbactam Combined the Tigecyclin on Imipenem-resistant Acinetobacter Baumannii Clinical Isolates[J]. Chinese Journal of Antibiotics, 2013, 38(12): 947—950.
- [12] HEMAISWARYA S, KRUTHIVENTI A K. Synergism between Natural Products and Antibiotics Against Infectious Diseases[J]. Phytomedicine, 2008, 15(8): 639—652.
- [13] LU Fei, DING Yu-ting, YE Xing-qian, et al. Cinnamon and Nisin in Alginatecalcium Coating Maintain Quality of Fresh Northern Snakehead Fishfillets[J]. LWT—Food Science and Technology, 2010, 43: 1331—1335.
- [14] 周斌, 王建清. 柠檬草精油涂膜包装袋对葡萄保鲜效果的研究[J]. 包装工程, 2013, 34(9): 14—17.
ZHOU Bin, WANG Jian-qing. Study on Fresh-keeping Effect of Grape Stored in Bag Coated with Oregano Oil[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(9): 14—17.
- [15] GB 4789.15—2010, 食品微生物学检验—霉菌和酵母计数[S].
GB 4789.15—2010, National Food Safety Standard Food Microbiological Examination: Enumeration of Moulds and Yeasts[S].