

植物精油熏蒸剂在纸张上残留的初步研究

曾 檀^{1,2} 唐 欢^{1,2} 何 纳^{1,2} 王 春^{1,2} 周理坤^{1,2}

(1. 重庆市文化遗产保护科研基地, 重庆, 400015; 2. 重庆中国三峡博物馆馆藏文物有害生物控制研究中心, 重庆, 400015)

摘要 植物精油与传统化学熏蒸剂相比具有环境友好等诸多优势, 在有机质文物防虫防霉的应用中极具潜力。为考察熏蒸剂在文物上的残留, 本文以现代书画纸和手工竹纸为例, 进行实验室模拟熏蒸, 采用气相色谱法, 测定熏蒸后香茅醛精油在纸张上的残留量。实验结果表明, 熏蒸后精油残留量约为 $0.02\mu\text{g}/100\text{cm}^2$, 其中不能通过自然通风去除的精油残留量约 $0.01\mu\text{g}/100\text{cm}^2$, 约占熏蒸剂残留量的一半。

关键词 精油 熏蒸 残留

引 言

博物馆藏品中的有机质藏品如纸张、纺织品、皮革制品等, 由于其材质本身富含纤维素、淀粉或蛋白质的特点, 容易发生菌害和虫害。熏蒸法作为防治虫霉最有效、最彻底的方法, 应用十分广泛。传统熏蒸剂如环氧乙烷、溴甲烷和磷酰氟, 其有效性虽已得到证实, 但其安全性尚存在争议。鉴于此, 上海博物馆、重庆中国三峡博物馆等研究团队相继开展相关研究, 探索环境友好型的植物源熏蒸剂如蒜素、精油等在文物防霉防虫上的应用。植物源熏蒸剂作为天然抑菌物质, 抑菌活性强, 对环境危害小, 对人体的安全性显著优于传统化学熏蒸剂, 但其在文物上的残留和对文物本身的影响尚待研究。本文以香茅醛为例, 探讨其在纸张上的残留。

1 材料与amp;方法

1.1 材料

香茅醛精油: 重庆日用化学工业研究所提供。宣纸: 红星书画纸, 购于重庆市渝中区古玩城。手工竹纸: 四川夹江某手工抄纸工作室提供。

1.2 样品处理方法

取红星书画纸和手工竹纸, 分别裁成 $25\text{cm}\times 2\text{cm}$ 大小的长方形, 悬挂于熏蒸容器顶部使其自然

下垂。将香茅醛精油滴加于玻璃平皿内，将此平皿置于熏蒸容器底部，然后密封容器，保证容器内香茅醛精油始终处于饱和状态。注意样品底部不可与平皿内的精油直接接触。样品在此容器内室温熏蒸24h后取出备用。取出的两种纸张样品分别分为四组，第一组立即置于20mL顶空瓶中并加盖密封。第二组、第三组和第四组均置于自然通风处，分别放置24h、48h和72h后置于20mL顶空瓶中并加盖密封。

1.3 香茅醛检测方法

1.3.1 检测仪器

GC7890气相色谱仪（FID检测器），美国Agilent公司。

1.3.2 色谱条件

色谱柱为Elite1701（30m×0.25mm×0.32μm），以高纯氮气为载气，流速2mL/min；柱温120℃，保持8min，以50℃/min升至220℃，保持2min；进样口温度230℃；检测器温度265℃；顶空平衡温度100℃，平衡时间30min。

1.3.3 对照样品配制方法

精密吸取香茅醛精油1mL，置于100mL容量瓶中，加入无水乙醇溶解并定容至刻度，摇匀，作为储备液。分别精密吸取此储备液0.5μL、1.0μL、1.5μL、2.0μL，置于20mL顶空瓶中，加盖密封，作为对照样品。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线

取上述对照样品，参照1.3.2节色谱条件进行检测，对照典型色谱图如图1所示。以峰面积 A 对加入精油体积 V （μL）作标准曲线，得到的标准曲线方程为 $A=9199.4V-12.57$ ， $R^2=1$ 。

2.2 纸张样品

取上述熏蒸过的红星书画纸和手工竹纸样品，参照1.3.2节色谱条件进行检测，样品典型色谱图如图2和图3所示。

分别测定熏蒸结束后0h、自然通风24h、48h、72h后取样的样品中香茅醛的残留量，结果如表1所示。

表1 两种纸张样品精油残留量检测结果（单位：μL/100cm²）

样品名称	0h	24h	48h	72h
红星书画纸	0.0227	0.012	0.011	0.011
手工竹纸	0.0278	0.012	0.013	0.012

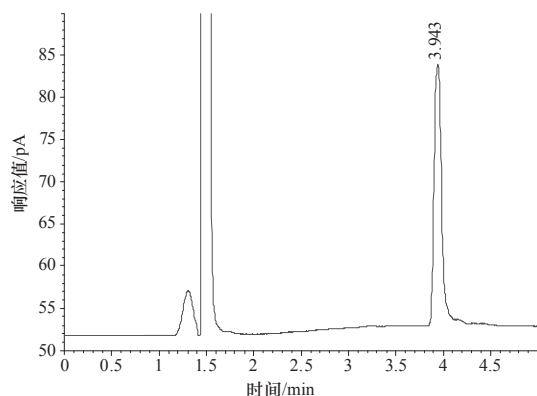


图1 香茅醛对照典型色谱图

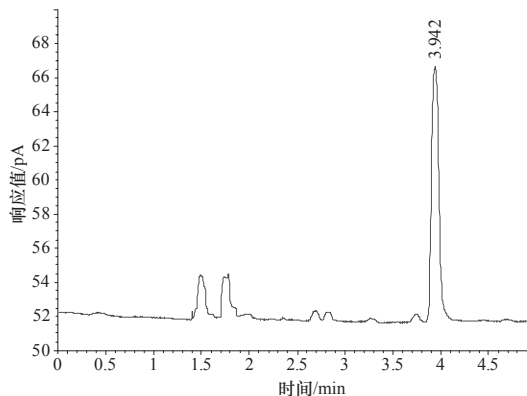


图2 红星书画纸样品典型色谱图

香茅醛精油的纯度按照100%计,密度按照 $0.8550\text{g}/\text{cm}^3$ 计算,残留量以每 100cm^2 面积的纸张上残留的精油质量(单位 μg)表示,结果如表2所示。

表2 两种纸张样品精油残留量检测结果 (单位: $\mu\text{g}/100\text{cm}^2$)

样品名称	0h	24h	48h	72h
红星书画纸	0.0194	0.0099	0.0093	0.0094
手工竹纸	0.0238	0.0102	0.0109	0.0102

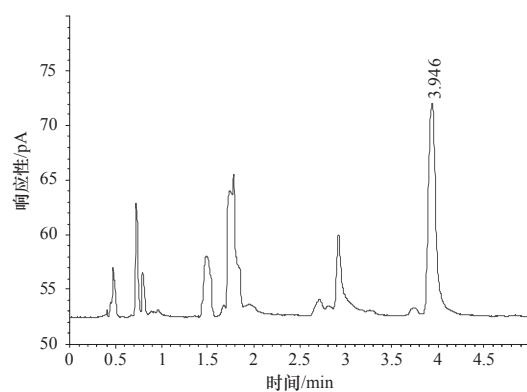


图3 手工竹纸样品典型色谱图

2.3 讨论

(1) 从熏蒸后两种纸张样品精油残留量测定的结果可以看出,熏蒸结束立即测定的精油残留量最高,在自然通风条件下放置后残留量降低约为熏蒸结束时的1/2,放置24h、48h和72h,精油残留量趋于稳定,并没有随着放置时间延长而降低,放置不同时间后测得的精油残留量基本一致。此结果提示,精油在纸张表面的残留可分为两部分,一部分吸附于纸张表面,可自然挥发而去除;另一部分以某种方式附着在纸张上,不能通过自然挥发去除。

(2) 本实验中熏蒸过程是在常压和室温时,精油在熏蒸容器中达到饱和的条件下进行的。实际操作中,熏蒸柜配备有真空、加热、循环风等功能,熏蒸剂浓度会与本实验条件存在差异,熏蒸剂残留的方式和残留量也会有所不同,后续需要在实际操作条件下再进行进一步研究。

(3) 精油在纸张上的残留,一方面会对纸张的物理和化学性能产生影响,另一方面有持续抑制虫霉侵害的作用。后续需要对此进行进一步研究,为精油熏蒸剂在应用时的剂量选择提供参考。