

档案图书防霉条件研究及防霉剂的筛选*

刘仲敏^{1**} 刘安邦¹ 张新武¹ 景卫东²

(河南省科学院生物研究所 郑州 450008)¹ (河南省档案局 郑州 450003)²

摘要: 对档案图书保藏过程中引起霉变的微生物种类、引起霉变的主要环境因素和防霉剂的筛选进行了试验研究。结果表明: 曲霉属微生物是档案图书霉变的主要霉菌, 发生霉变的环境温度条件和能够引发霉变的孢子浓度范围较宽, 环境相对湿度对霉变起关键作用。安全防霉条件为: 控制环境相对湿度低于 65%, 温度 10℃ ~ 25℃; 低毒防霉剂对硝基苯甲醛和仲丁胺可以应用于档案图书的防霉过程。

关键词: 档案图书, 霉变条件, 防霉剂

中图分类号: X172 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-2654 (2005) 02-0029-05

Study on Archive and Books Mildew Conditions and Screening of Mildew Inhibitor*

LIU Zhong-Min^{1**} LIU An-Bang¹ ZHANG Xin-Wu¹ JING Wei-Dong²

(Institute of Biology of Henan Academy of Sciences, Zhengzhou 450008)¹

(Archives Administration of Henan Province, Zhengzhou 450003)²

Abstract: In the period of archives and books mildews, the microbe genres, the main environmental factors and the screening of mildew inhibitors were studied. It was found that *Aspergillus* was the main mildewed genus. Change of temperature influenced the microbe growing speed. The range of seminulum consistency that can lead to mildew was widely and the action of RH was pivotal. The important conditions for preventing mildew included that RH was lower than 65% and temperature was controlled in 10℃ to 25℃. The lower poisonous mildew inhibitor, nitrobenzaldehyde et al, can be used in preventing mildews.

Key words: Archives and books, Mildew conditions, Mildew inhibitor

霉变又称为微生物灾害, 具有突发性强、破坏性大的特征, 档案图书发霉后, 表现在机械强度降低、碎片、纸张穿孔等方面, 资料的使用寿命将大大降低, 相当一部分因不可修复而丧失。我国是一个具有悠久文明历史的国家, 存放着大量宝贵的图书档案和文物资源, 档案、图书、文物保藏机构中霉变事件时有发生, 其破坏程度令人担忧。珍贵的档案与文物资源因霉变造成的损失是难以用经济价值进行衡量的。因此, 关注和重视档案、文物资源的防霉理论与技术等方面的研究, 已是迫在眉睫。

但是, 防霉学作为一个综合性交叉学科, 在我国起步较晚, 得到的关注亦较少。在霉变条件和防霉剂技术理论研究等方面存在很多空白, 技术文献与报道也甚少。

本研究针对常见霉菌菌种类的分类鉴定、霉变环境条件、气熏防霉剂筛选等档案图书防霉的基本问题和主要问题进行了初步的相对深入的研究, 旨在为档案、图书、

* 河南省自然科学基金资助项目 (No. 0311030900)

河南省科技攻关计划项目 (No. 0324500011, 0424490008)

** 通讯作者 Tel: 0371-5725613

收稿日期: 2004-06-01, 修回日期: 2004-08-08

文物等的防霉学理论与技术的发展与应用提供一些有价值的理论研究与技术方法参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

菌种：采用混合菌种，包括黑曲霉、青霉、黄曲霉，从档案库房霉变纸张中分离而得。试验纸：市售 A₄ 复印纸。防霉剂：多聚甲醛、仲丁胺、对硝基苯甲醛、富马酸二甲酯、DMDM 乙内酰脲、联二苯、乙氧基喹啉等，市售。

1.2 试验方法及相关仪器设备

1.2.1 档案图书库房中常见菌的分离和鉴定：档案图书库房中常见菌的分离方法主要采用生霉纸张分离法和平皿沉降法。生霉纸张分离法：从生霉档案图书上挑取孢子或菌丝，无菌条件下涂在 PDA 培养基^[1]平皿上，30℃ 培养 5~7 d。平皿沉降法^[1]：取 PDA 培养基平皿，开盖后在空气中暴露 5 min，盖上皿盖后，30℃ 培养 3~7 d。

依据霉菌的菌落形态、菌体形态及生理生化特征，进行微生物分类鉴定。

1.2.2 孢子悬浮液的制备（用于防霉剂效果试验中纸张霉菌接种）：取培养成熟的黑曲霉、青霉、黄曲霉纯培养新鲜斜面，注入 5 mL 无菌水洗脱孢子，经双层擦镜纸（灭菌后使用）过滤后，用血球计数板在显微镜（400 倍镜）下计数，稀释至孢子浓度为 10⁴ 个/mL，3 种菌悬液按 1: 1: 1 比例混合，该孢子悬浮液应即配即用。

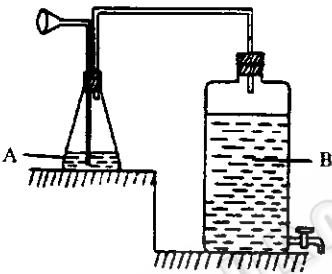


图1 滤过法装置

注：A 瓶上的漏斗置于箱内，胶皮管穿过箱体换气孔与 A 瓶和漏斗连接，A 瓶中装入 50 mL 无菌水，B 瓶中装有自来水，测定时 B 瓶中排出的水量就是 A 瓶中滤过空气量

1.2.3 孢子稀释粉的制备（用于空气中孢子的接种）：取培养成熟的茄子瓶斜面，去塞，倒置，轻击瓶壁，收集落下的孢子粉，与 2 倍体积的滑石粉混合均匀，保存于干燥皿中备用。

1.2.4 箱内空气中霉菌孢子密度的测定（滤过法^[1]）：装置见图 1。则：每立方米空气菌数 = $V_s \cdot N \cdot 10^6 / V_a$ ；注： $V_a = 4L$ ，为滤过空气量；N 为每平皿霉菌菌落数； V_s 为无菌条件下每平皿涂布的滤过无菌水量。

1.2.5 孢子接种方法：取一定量的孢子悬浮液，用医用喉头喷雾器均匀喷雾。防霉试验中喷在纸张上，使单位面积上的孢子数在一定范围内；生霉试验中喷在空气中并开启鼓风，使单位体积内

孢子数在一定范围内。

1.2.6 生霉试验：采用 MJX-150 型霉菌培养箱（北京华云伟业有限公司），将定量的孢子稀释粉撒到箱内空气中，箱内垂直悬挂 3 张试验纸；设定不同的培养条件主要包括相对湿度、温度和空气中的孢子浓度；密闭培养，每隔 12 h 观察 1 次，待出现肉眼可见霉斑后，记录生霉潜伏期（由试验开始至肉眼首次观察到霉斑的时间），取出 2 张复印纸经干燥后测定纸张的耐折度并做霉变等级评定（采用 20 倍放大镜观察）。余 1 张继续培养 10 d 后进行色值降低率测定。

1.2.7 抗霉试验：实验室抗霉试验：选用黑曲霉、青霉、黄曲霉进行试验，采用挥发性档案防霉剂防霉效果测试方法^[2]，观察挥发性药物气熏抗霉作用；确定防霉剂对常见霉菌具有杀灭和抑制生长的作用及有效杀菌剂量。

抗霉应用试验：在 MJX-150 型霉菌培养箱中放入一定剂量的防霉剂，将经过混合

孢子悬浮液接种的复印纸垂直悬挂于箱体内；条件设定为相对湿度90%，30℃；每隔12 h观察1次，测试期（设定为60d）完成后测定纸张的各项指标。设两组对照(ck)，一组为复印纸的各项指标测定，另一组为未经防霉剂熏蒸的空白试验。试验周期为60 d。

1.2.8 纸张各项指标的测定：耐折度测定方法参照 GB/T2679.5-1995，采用 MIT 式耐折度测定仪。纸张霉变等级的评定，具体标准见表1。色值降低率：生霉潜伏期结束后10 d采用 WGB-2000 型智能白度测定仪（浙江光学仪器制造有限公司）测定，取5个测定点（选取霉变区域，尽量避开菌斑重叠区；对于不生霉的纸张则选取5个点进行测定），求其白度平均值，则：纸张的色值降低率(%) = 1 - 纸张白度平均值(%)。

表1 霉变等级评定标准^[3]

防霉等级	霉菌孢子、菌丝和菌落生长或发育状况
0	无长霉（没有见到菌丝、菌落和菌斑）
1	长霉斑点在1mm左右，分布稀疏
2	长霉斑点在2mm左右或蔓延生长在2mm范围内，霉斑分布最大量不超过整个表面积的1/4
3	长霉斑点在2mm左右或霉斑分布占整个表面积的1/2左右
4	长霉斑点大部分在5mm以上或整个表面布满菌丝

2 结果与讨论

2.1 库房及生霉纸张中分离到的常见霉腐菌。

见表2结果表明，生霉档案图书中最多的霉腐菌是曲霉属，占检出菌数的47.2%，其次是青霉属，曲霉属和青霉属在库房空气中和发霉纸张上均有检出；所检测到的酵母全为沉降法检出，即来自于库房空气中，在霉变纸张上未发现。检出杆菌中多数来自空气中，部分来自陈旧纸张上。

2.2 引起霉变的主要环境因素

霉腐菌孢子是图书、档案发生霉变的前提条件，也就是霉腐菌孢子不存在时不能发生霉变。在开放环境中霉腐菌孢子主要来源于空气或其它介质。此外，档案图书霉变的发生及霉变的严重程度，主要受包括温度、湿度和空气中的孢子浓度等因素的影响。试验中通过以下指标来显示霉变发生的过程及造成的破坏程度，包括：生霉潜伏期（表示霉菌孢子在纸张上的萌发时间长短），生霉等级（即生霉纸张上霉菌生长状况的综合评价），色值降低率（表示霉变对纸张外观颜色的影响程度），耐折度（表示霉变对纸张机械强度的影响程度）。

2.2.1 孢子浓度与生霉的关系：培养条件设定为：相对湿度90%，温度30℃，试验结果见表3。可见，在温湿度适宜的条件下，霉腐菌可以在纸介质上生长，生霉潜伏期的差异可能是由于孢子个体活力差异和不同菌种对培养基的适应能力的差异造成的。生霉等级受孢子浓度影响较为明显，孢子浓度越大，相同面积上分布孢子数越多，其生霉等级就越高。自霉斑出现后至10d时间内，其色值降低率基本一致，说明相同条件下（温度、湿度、培养基、pH值等），试验混合菌种的生长速度大致相同，孢子在纸张上的生长速度受孢子浓度影响较小。

表2 库房及生霉纸张常见菌分离鉴定结果

霉腐菌菌属	检出株数	
曲霉属	黑曲霉	7
	黄曲霉	7
	变色曲霉	2
	灰色曲霉	1
青霉属	4	
木霉属	1	
镰刀霉属	2	
毛霉属	1	
枯草杆菌	5	
产气杆菌	2	
酵母	4	

表3 孢子浓度对霉变的影响试验结果

序号	孢子浓度 (个/m ³)	生霉潜伏期 (d)	生霉等级	色值降低率 (%)
1	1.3 × 10 ⁴	13.5	3	83.4
2	3.2 × 10 ⁴	13.0	4	78.8
3	6.9 × 10 ⁴	13.0	4	80.3
4	3.0 × 10 ⁴	12.5	4	84.0
ck ₁	0.3 × 10 ⁴	13.0	2	81.5
ck ₂	21	17.0	1	77.4

注: ck₁ 和 ck₂ 为霉菌培养箱内以室内空气作对照。ck₁ 为2002年12月中旬室内空气, ck₂ 为2003年5月下旬室内空气。

2.2.2 相对湿度与霉变的关系: 设定温度为30℃, 孢子稀释粉用量5 g/L空气。由表4可知, 相对湿度66.1%以下时试验纸张未发生霉变。生霉潜伏期随相对湿度的升高而缩短, 色值降低率与相对湿度同步增加。

表4 相对湿度对霉变的影响试验结果

序号	相对湿度 (%)	孢子浓度 (个/m ³)	生霉潜伏期 (d)	生霉等级	色值降低率 (%)	耐折度	
						横	纵
1	55.3	1.8 × 10 ⁴	/	0	10.0	43	31
2	66.1	2.2 × 10 ⁴	/	0	9.8	43	32
3	69.3	2.3 × 10 ⁴	18.0	1	39.7	39	30
4	76.0	1.9 × 10 ⁴	15.0	1	57.0	40	28
5	80.1	2.0 × 10 ⁴	12.0	2	62.3	38	27
6	85.0	2.3 × 10 ⁴	11.0	3	79.3	35	23
7	90.0	2.1 × 10 ⁴	10.5	4	85.4	33	20

2.2.3 温度与生霉的关系: 选择温度试验范围在10℃~30℃之间, 因为随着季节的变化, 室温的变化大都在此温度范围内。每次试验中孢子稀释粉用量为5 g/L空气。试验结果见表5。

表5 温度对生霉的影响试验结果

序号	温度 (℃)	相对湿度 (%)	孢子浓度 (个/m ³)	生霉潜伏期 (d)	生霉等级	色值降低率 (%)
1	10	93	1.8 × 10 ⁴	15.5	1	53.7
2	10	50	2.0 × 10 ⁴	>30.0	0	11.0
3	20	89	2.3 × 10 ⁴	14.0	2	47.2
4	20	51	1.9 × 10 ⁴	>30.0	0	10.3
5	25	91	2.0 × 10 ⁴	11.5	4	80.2
6	25	50	2.0 × 10 ⁴	>30.0	0	10.7
7	30	92	1.9 × 10 ⁴	11.5	4	83.0
8	30	50	2.0 × 10 ⁴	>30.0	0	11.5

由表5可知, 在低温高湿条件下能够发生霉变, 但由于霉菌孢子的萌发和生长速度缓慢, 所以生霉潜伏期延长, 霉菌菌丝的蔓延速度慢, 生霉面积小, 生霉等级相应就低。表5中5、7组的结果基本一致, 这是由于25℃~30℃是霉菌生长的适宜温度, 故生长速度差别不大。相同温度下相对湿度较低时30 d内均未发生霉变, 说明湿度在档案图书霉变的过程中起关键作用。

2.3 防霉剂的实验室气熏试验

防霉剂的选择原则是: 毒性低, 可以熏蒸的方式进行杀菌, 对档案图书的保存和使用影响小。本试验以多聚甲醛为对照, 选取的防霉剂包括多聚甲醛、仲丁胺、对硝

基苯甲醛、富马酸二甲酯、DMDM 乙内酰脲、联二苯、乙氧基喹啉, 共 7 种。

空气中孢子稀释粉的用量为 2g/L。经小皿法预备试验, 确定杀菌剂的使用剂量大致范围, 采用沉降法收集气熏防霉剂处理(处理时间为 48 h)后空气中的霉腐菌孢子, 置于 30℃ 培养 5~7 d, 防霉剂杀菌效果结果见表 6。由表 6 可知, 杀菌剂量较低的有多聚甲醛(对照)、对硝基苯甲醛、仲丁胺、联二苯, 其杀菌效果以多聚甲醛和对硝基苯甲醛最佳, 联二苯和仲丁胺次之。因此, 选用对硝基苯甲醛、联二苯、仲丁胺等作为气熏杀菌剂, 具有用量少、安全性高、杀菌效果好等优点。防霉剂对纸张的影响试验结果见表 7。

从表 7 可以看出, 对硝基苯甲醛和仲丁胺处理过的试验组防霉效果良好, 纸张的检测指标变化极小, 联二苯处理过的试验组初期效果良好, 45 d 时出现肉眼可见霉斑, 所以联二苯在短期内可以起到防霉效果, 同时从 60 d 时纸张检测还可以看出, 该组在发霉后霉菌的生长速度较正常生长速度要缓慢, 即试验过程中联二苯抑制霉菌的正常生长。

表 6 防霉剂杀菌效果试验结果

防霉剂	气熏杀菌剂量 (mol/L)	检出菌落数 (个/皿)
多聚甲醛	0.28	0
对硝基苯甲醛	0.09	0
仲丁胺	1.14	2
富马酸二甲酯	4.52	12
DMDM 乙内酰脲	6.38	10
联二苯	0.52	3
乙氧基喹啉	5.99	6

表 7 防霉剂对试验纸张各项指标的影响结果

防霉剂	耐折度		色值降低率 (%)	生霉等级	霉变潜伏期 (d)
	横	纵			
多聚甲醛	40	26	10	0	>60
对硝基苯甲醛	41	28	13.2	0	>60
仲丁胺	39	29	10.9	0	>60
联二苯	42	29	10.3	1	45
CK1	43	31	9.6	0	\
CK2	19	13	91.3	4	5.5

注: CK1 为试验纸的空白测定值, CK2 为未经防霉剂处理的空白试验

3 结论

通过研究, 我们发现档案图书库房内的常见霉腐菌主要是曲霉属。

在对霉变环境的研究中发现, 适当条件下空气中的正常孢子浓度就有可能引发霉变, 温度影响着霉菌生长的快慢, 从而决定着霉变过程中纸质资料受霉变破坏的速度和程度。湿度则是引起霉变的关键因素。库房内相对湿度保持在 65% 以下才能有效的防止霉变发生, 相对湿度在 65% 以上的时间不应超过 10 d。温度应保持在 10℃~25℃, 并保持良好的通风换气条件。

霉变的另一个决定因素是不同来源的霉腐菌孢子, 其主要控制手段为防霉剂熏蒸。经过对 7 种防霉剂的筛选试验后认为, 对硝基苯甲醛和仲丁胺, 作为气熏防霉剂可用于档案图书的防霉。

参考文献

- [1] 李阜棣, 喻子牛, 何绍江, 等. 农业微生物学实验技术. 北京: 中国农业出版社, 1996. 5.
- [2] 行业标准: DA/T26-2000.
- [3] 陈仪本, 欧阳友生, 黄小莱, 等. 工业杀菌剂. 北京: 化学工业出版社, 2001. 5.