

VLIV VYBRANÝCH SLOŽEK ESENCIÁLNÍCH OLEJŮ NA VLASTNOSTI CELULÓZOVÝCH A LIGNOCELULÓZOVÝCH MATERIÁLŮ

Ondřej Mikala, Miloslav Milichovský, Jan Gojný, Matěj Hájek

Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, Oddělení dřeva, celulózy a papíru, Studentská 95, 532 10 Pardubice, 739 336 151, ondrej.mikala@gmail.com

Abstrakt

Cílem této práce bylo ověřit možnost použití par pěti směsí složek esenciálních olejů a dvou čistých esenciálních olejů k ochraně knižního fondu před mikroorganismy. V první řadě bylo nutné ověřit, zda vybrané páry nemají vliv na zhoršení mechanických a optických vlastností lignocelulózových materiálů. Vzorky pěti celulózových a lignocelulózových materiálů byly vystaveny působení sedmi prostředí nasycených par účinných látek po dobu 40 a 80 dní. Změna mechanických vlastností vzorků byla hodnocena pomocí zkoušky pevnosti v tlaku (SCT). Optické vlastnosti byly posuzovány výpočtem barvové odchylky ΔE^* z naměřených $L^*a^*b^*$ souřadnic. Měření prokázalo, že po 80 dnech expozice došlo k mírným změnám mechanických vlastností. Změna barevnosti vzorků se projevila pouze minimálně.

Klíčová slova: celulózové materiály; esenciální oleje; SCT; barvová odchylka

Úvod

K aplikaci správných ochranných prostředků a postupů při snaze o záchranu historických materiálů na bázi celulózových a lignocelulózových materiálů je důležité znát následující degradační procesy. K poškození papírových materiálů dochází hydrolýzou glykosidické vazby, oxidací, fotooxidací, fotolýzou a také může dojít k biologickému napadení mikroorganismy.

Mezi mikroorganismy, které nejčastěji napadají materiály na bázi papíru, patří *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus niger* a rod *Penicillium* [1]. V přírodě se rostliny brání před napadením mikroorganismy produkcí silic (esenciálních olejů). Esenciální oleje (EO) jsou složité směsi látek, tvořené nejčastěji terpeny a terpenoidními deriváty, uhlovodíky, alkoholy, aldehydy, ketony a karboxylovými kyselinami. Využití EO k ochraně před mikroorganismy se jeví jako alternativa k syntetickým fungicidním přípravkům. Konkurenční absorpční procesy při kondenzaci vody a EO v pórech celulózových a lignocelulózových materiálů jsou popsány v práci Češek et al. [2]. Baktericidní účinky různých EO byly prokázány např. v práci [3]. Baktericidní aktivita složek EO z eukalyptu byla testována v práci Elaissi et al. [4], hlavními složkami tohoto EO byly určeny eukalyptol, α -pinen, p-cymen a limonene. Mechanismus deaktivace bakterie *escherichia coli* pomocí limonenu a terpenů z EO je popsán v práci Chueca et al. [5].

Cílem této práce bylo sledovat vliv nasycených par pěti směsí složek esenciálních olejů a dvou čistých EO na celulózové a lignocelulózové materiály.

Materiál a metody

Lignocelulózové materiály

Aby se co nejlépe napodobily reálně uložené tiskoviny v archivech, bylo pro testování zvoleno 5 lignocelulózových materiálů, které se běžně používají v papírenském průmyslu.

- 1) SaL – sulfátová listnáčová buničina z Ružomberku, stupeň mletí 25 SR
- 2) SaJ – sulfátová jehličnanová buničina ze Štětí, stupeň mletí 25 SR
- 3) Si – sulfitová buničina z Biocelu Paskov, stupeň mletí 25 SR

4) RP – surovina pro výrobu ručního papíru z Velkých Losin, složena z 60 % bavlněných línů a ze 40 % buničiny ze lnu, stupeň mletí 28 až 29 SR

5) DS – suchá dřevovina s přídavkem 10 % sulfitové buničiny

Esenciální oleje

Pro testování bylo zvoleno 5 směsí složek esenciálních olejů a dva čisté esenciální oleje viz tabulka 1. Jejich páry projevily vysokou mikrobicidní účinnost. Mikrobicidní účinnost byla testována na mikroorganismech *Aspergillus brasiliensis ex niger*, *Penicillium aurantiogriseum* a *Cladosporium cladosporioides*.

Tabulka 1. Použité směsi složek esenciálních olejů a esenciální oleje

Číslo směsi	Složení
1	α -pinen, camphen, β -pinen, myrcen
2	limonen, eukalyptol, ocimen
3	linalool, linalyl acetát, kafr
4	α -phellandren, 1,4-cineol, α -terpinen, cymen
5	γ -terpinen, terpinolen, α -terpineol
6	Lavandula angustifolia
7	Citrus aurantifolia

Popis aparatury

Aparatura se skládala ze 7 exsikátorů ve kterých byla udržována relativní vlhkost 75 % pomocí nasyceného roztoku NaCl. Do každého exsikátoru byla umístěna petriho miska s 2,5 ml směsí 1–7. Po 40 dnech expozice byla vytažena polovina vzorků k proměření a po doplnění dalších 2,5 ml směsí byla exponována druhá polovina vzorků dalších 40 dní.

Stanovení mechanických vlastností

Vzorek o velikosti 100 x 15 mm byl upnut mezi čelisti, které jsou od sebe vzdáleny 0,7 mm. Byla sledována maximální síla při stlačení vzorku, než dojde k jeho zborcení. Pevnost v tlaku byla vypočtena dle rovnice 1. Pro zohlednění plošné hmotnosti vzorků byl vypočten index pevnosti v tlaku podle rovnice 2.

$$\sigma_C^b = \frac{\bar{F}_C}{b} \quad (1)$$

F_C (N) je maximální síla před zborcením vzorku a b (mm) je tloušťka vzorku.

$$\sigma_C^g = \frac{1000 \times \sigma_C^b}{g} \quad (2)$$

Symbolem g je značena plošná hmotnost vzorku.

Stanovení optických vlastností

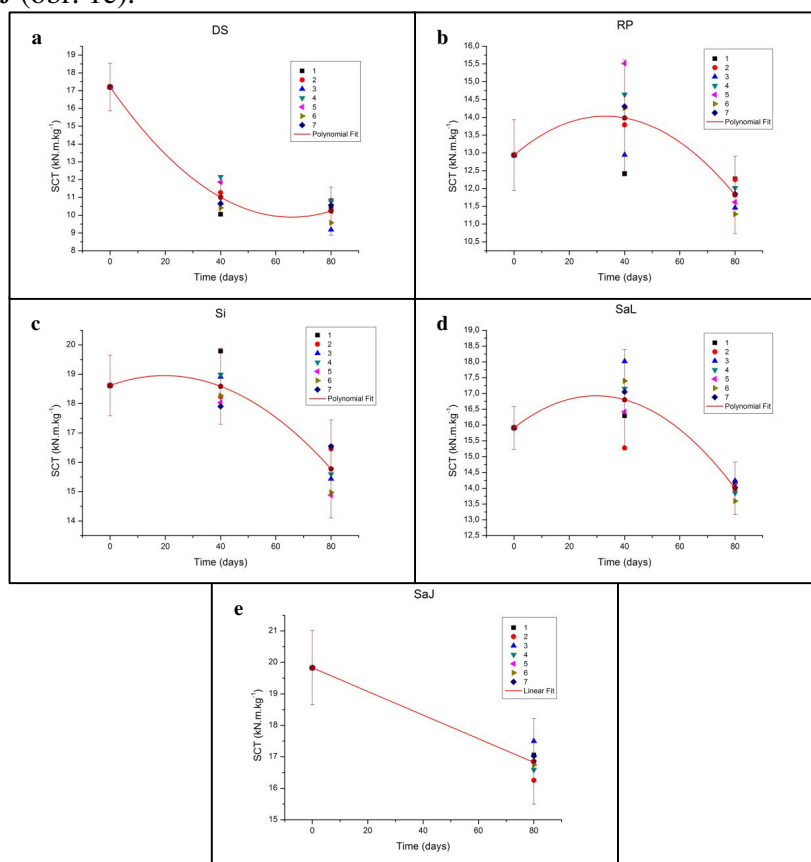
Souřadnice $L^*a^*b^*$ byly změřeny před a po expozici na spektrofotometru Elrepho od firmy Lorentzen & Wettre. Barvová odchylka byla vypočítána dle rovnice 3.

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (3)$$

Výsledky a diskuse

Měření pevnosti v tlaku ukázalo na zhoršení mechanických vlastností především u materiálu DS (obr. 1a). U materiálu k výrobě ručního papíru (obr. 1b) došlo k poklesu indexu pevnosti v tlaku v průměru o 8 % po 80 dnech expozice. Mechanické vlastností materiálů Si

a SaL (obr. 1c, 1d) se snížily přibližně o 12 respektive 15 %. K podobnému poklesu došlo i u materiálu SaJ (obr. 1e).



Obrázek 1. Závislost indexu pevnosti v tlaku na době expozice

Změna optických vlastností prezentována barvou odchylkou ΔE^* je uvedena v tabulce 2. Vliv nasycených par látek 1-7 na změnu odstínu papíru projevil pouze minimálně. Nejvyšší barvová odchylka byla změřena při působení směsi č. 2, která obsahovala limonen, eukalyptol a ocimen. Barvová odchylka v tomto případě byla nejvyšší u materiálu pro výrobu ručního papíru, přesto můžeme hodnotu 1,41 považovat za slabou změnu. Ostatní látky pozměnily odstín použitých celulóзовých a lignocelulóзовých materiálů pouze zanedbatelně.

Tabulka 2. Barvová odchylka ΔE^*

Číslo směsi	40 dní		80 dní		40 dní		80 dní		40 dní		80 dní	
	DS ΔE	DS ΔE	RP ΔE	RP ΔE	SaJ ΔE	SaJ ΔE	SaL ΔE	SaL ΔE	Si ΔE	Si ΔE		
1	0,45	0,52	0,22	0,70	0,31	0,28	0,13	0,21	0,35	0,64		
2	0,52	1,01	0,90	1,41	0,30	0,47	0,66	1,20	0,46	0,89		
3	0,20	0,14	0,07	0,10	0,08	0,20	0,17	0,21	0,28	0,32		
4	0,16	0,28	0,20	0,27	0,08	0,25	0,10	0,10	0,28	0,31		
5	0,30	0,46	0,13	0,31	0,42	0,47	0,03	0,10	0,38	0,45		
6	0,25	0,32	0,02	0,04	0,25	0,33	0,17	0,19	0,29	0,42		
7	0,22	0,12	0,13	0,06	0,28	0,40	0,17	0,15	0,34	0,48		

Závěr

Tato část výzkumu zkoumající vliv esenciálních olejů a jejich složek na celulóзовé a lignocelulóзовé materiály je důležitou součástí projektu, který má za cíl ochranu knižních archiválií. Přesto, že testované složky EO a samotné EO mají prokázané baktericidní účinky, je důležité najít vhodnou látku nebo kombinaci látek, která zároveň neovlivňuje papírovou

podložku po mechanické, optické i chemické stránce. Bylo prokázáno, že nasycené páry 7 námi testovaných látek měly nepříznivý vliv na mechanické vlastnosti dřevitého materiálu. Po expozici v nasycených parách došlo k poklesu pevnosti v tlaku přibližně o 40 %. Tak výrazný pokles může být přisuzován plastifikaci samotných vláken a rozvolnění vazeb mezi nimi. U ostatních celulóзовých materiálů došlo ke změně mechanických vlastností pouze přibližně o 15 %. Je nutné zohlednit, že vzorky byly vystaveny nasyceným parám, které by se při reálné aplikaci do prostor knihovnických depozitářů použít nemohly a musely by být mnohokrát zředěny. Změna optických vlastností se projevila slabou barvou odchylkou s maximální hodnotou 1,41 při aplikaci směsi látek č. 2 (limonen, eukalyptol, ocimen) na materiál určený k výrobě ručního papíru. Ostatní nasycené páry směsí se významným vlivem na optické vlastnosti papírových podložek neprojevily.

Pro reálnou aplikaci EO nebo jejich složek v archívech s papírovými artefakty, kterým hrozí mikrobiální napadení, je nutné zabývat se nadále vhodným složením ochranných par a v neposlední řadě vhodnou metodou aplikace do prostoru.

Poděkování

Tato práce vznikla za podpory Ministerstva kultury České republiky v projektu NAKI DF11P010VV028 "Ochrana knižního fondu a dokumentů aplikací esenciálních olejů".

Literatura

- [1.] ĎUROVIČ, M. 2002. *Restaurování a konzervování archiválií a knih*. 1. vyd. Praha: Paseka, 2002, 38-48 s. ISBN 80-718-5383-6.
- [2.] ČEŠEK, B., MILICHOVSKÝ, M., GOJNÝ, J. 2014. *Mutual Competitive Absorption of Water and Essential Oils Molecules by Porose Ligno-Cellulosic Materials*. In: *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*. Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology, Vol. 5 No. 2(2014), ISSN 2158-7027
- [3.] MILADINOVIĆ, D., L., ILIĆ, B., S., MIHAJLOV-KRSTEV, T., M., NIKOLIĆ, N., D., MILADINOVIĆ L., C., CVETKOVIĆ, O., G. 2012. *Investigation of the chemical composition-antibacterial activity relationship of essential oils by chemometric methods*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* [online]. 2012, vol. 403, issue 4, s. 1007-1018 [cit. 2015-04-05]. DOI: 10.1007/s00216-012-5866-1. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00216-012-5866-1>
- [4.] ELAISSI, A., HADJ SALAH, K., MABROUK, S., LARBI, K., M., CHEMLI, R., HARZALLAH-SKHIRI, F. 2011. *Antibacterial activity and chemical composition of 20 Eucalyptus species' essential oils*. In: *Food Chemistry* 129 (2011) 1427-1434. ISSN 0308-8146 .
- [5.] CHUECA, B., PAGÁN, R., GARCÍA-GONZALO, D. 2014. *Oxygenated monoterpenes citral and carvacrol cause oxidative damage in Escherichia coli without the involvement of tricarboxylic acid cycle and Fenton reaction*. In: *International Journal of Food Microbiology* 189 (2014) 126–131, ISSN 0168-1605.

Abstract

This work is focused on verification possibility of using vapours of five selected mixtures of essential oils and two pure essential oils to protect archival materials against biological attacks. At first, it was very necessary to verify, whether selected vapours have no influence on deterioration mechanical and optical properties of lignocellulose materials. Samples of five cellulose and lignocellulose materials were exposed to saturated vapours environment of seven active substances for 40 and 80 days. The change of mechanical properties samples was evaluated by Compressive strength test (SCT). Optical properties were assessed by calculation colour deviation ΔE^* from measured $L^*a^*b^*$ coordinates. Measurements showed slight changes in mechanical properties after 80 days of exposure. Colour changes on samples showed just minimally.