

文章编号: 1000-2278(2001)03-0200-04

## 材料防霉抗菌功能及检测方法

张雪娜 郑岳华

(华南理工大学)

### 摘要

介绍了材料防霉菌研究的沿革和材料防霉抗菌技术与作用,阐述了无机材料防霉抗菌机理,并对抗菌力评价方法进行了初探。

关键词 防霉, 抗菌, 检测方法

中图法分类号: TB321 文献标识码: A

## THE FUNCTION AND TEST METHODS OF ANTIBACTERIAL AND MOULD PROOF MATERIALS

Zhang Xuena Zheng Yuhua

(South China University of Science & Technology)

### Abstract

The development of the research about antibacterial and mould proof materials and the basic antibacterial mechanism are introduced in this paper, and the evaluation of antibacterial property is also discussed.

**Keywords** mould proof, antibacterial, test methods

### 1 前言

21世纪之初伴随人类社会物质财富和生活资料的不断丰富,人类的生活质量将得到极大提高,人居环境成为国际社会日益关注的重大问题,材料的防霉抗菌功能也日益受到重视。日本的一项关于抗菌制品在日常生活中的应用调查结果显示:在被调查日常用品中有834种用品具有防霉抗菌功能,其中26%用于家居用品,20%用于家庭纤维制品,16%用于厨具和餐具,15%用于衣物,6%用于家电用品,6%用于医疗用品,5%用于鞋和地毯等,2%用于文具,4%用于其他<sup>[1]</sup>。从以上数据可以看出抗菌制品从开始的纤维制

品已发展到电器、文具以及一般日用品等领域,特别是各种光学透镜与微电子集成元器件的防霉,装饰和卫生生活用品的防霉和抗菌性能,已成为对传统工业本身及家居用品、乃至飞速发展的信息技术载体产品进行革命和功能换代不可替代的重要技术指标。因此,新一代兼有防霉抗菌性能的材料(含涂层)工业与家居产品具有广阔的市场前景。对材料防霉与抗菌性能的研究、检测和评价,已日益引起生物学、卫生防疫学和材料学家的共同重视。

### 2 材料防霉与抗菌技术及作用机制

追溯人类家居生活与科学实践活动,对材料的防

收稿日期: 2001-08-15

作者简介: 张雪娜, 华南理工大学材料学院 2000 级硕士, 广州: 510641

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

霉与抗菌技术从作用机制上,大体可分为以下几类:

(1)天然防霉抗菌材料及其成份有效提取物的开发与应用——如水银对生物体的防腐,樟木箱对丝、棉、毛织品以及纸制品的防腐,以及一些天然草药对有机体的防腐。

(2)单一物理环境因素的防霉抗菌机制——干燥防潮作业方式如常规棉毛织物晾晒后放置封闭箱柜中存放,各类光学仪器使用时借助除湿机,镜头在干燥器皿中存放。还有物品冷藏,紫外光灭菌等方式。

(3)单一化学环境因素的防霉抗菌机制——利用惰性气体降低物质反应活性或阻断物质氧化还原作用的“真空贮物”处理方式,以及有机物体浸放于甲醛溶液中的防腐方式。

(4)采用隔离膜技术,将产品中可提供霉菌生长的营养物质与元件加以密封,即隔离微生物赖以生存的碳源、氮源和水源。例如天然生漆、化学合成火漆的涂覆与密封作用,硅酮清漆在物品表面形成憎水耐霉膜的作用。

(5)材料本身添加抗菌剂的防霉抗菌机制——人工抗菌剂常分为有机抗菌剂、无机抗菌剂和两者复合型的抗菌剂。无机抗菌剂以银系、钛系为主,还包括稀土复合无机抗菌剂、远红外材料等;有机抗菌剂有对二氯苯氧基团,环氧丙烷改性环氧化合物防霉剂,松香酯和染料中的丁苯胺黑等。无机抗菌剂一般抗菌活性较强,作用时间长,灭菌性能也比较稳定。值得注意的是,一般高毒效的防霉抗菌剂常有挥发性毒性气体的排出,人体与动物摄入后不易排出,有毒性积累作用的危害性。

(6)智能型防霉抗菌材料的开发<sup>[2]</sup>。在满足绿色材料基本条件的基础上,近年已开发出智能环境调和材料,具有可净化、吸附有害物质的良好防霉抗菌功能。东京大学柳田博明教授提出湿敏自膨胀墙体材料,当外部环境湿度超过室内指标时,具有“呼吸”功能的新型石膏板材使墙体自动膨胀,调节通气性良好的微孔通道,减少与外部大气连通的开口孔,保证室内恒定的湿度,防止墙体长霉与变色。

### 3 无机材料防霉抗菌机理

#### 3.1 银系抗菌剂抗菌机理<sup>[3]</sup>

目前银的抗菌机理并没有得到明确的结论,主要有以下两种机理:

接触反应假说,银离子接触反应,造成微生物共有

成分破坏或产生功能障碍。当微量银离子 $Ag^+$ 到达微生物细胞膜时,因后者带负电荷,依靠库仑引力,使二者牢固吸附, $Ag^+$ 穿透细胞壁进入胞内,并与 $-SH$ 基反应,使蛋白质凝固,破坏细胞合成酶的活性,使细胞丧失分裂能力而死亡。 $Ag^+$ 也能破坏微生物的电子传输系统、呼吸系统、物质传送系统。

催化假说认为,物质表面的微量银能起到催化活性中心的作用。 $Ag$ 激活空气或水中的氧,产生羟基自由基( $^{\circ}OH$ )及活性氧离子( $O_2^-$ ),它们能破坏微生物细胞的增殖能力,抑制或灭杀细菌。

#### 3.2 纳米 $TiO_2$ 基膜的光催化抗菌机理<sup>[4]</sup>

$TiO_2$ 的禁带宽度为 $3.2eV$ (锐钛型),在波长小于 $400nm$ 的光照射下价带电子被激发到导带形成空穴—电子对。在电场的作用下,电子与空穴发生分离,迁移到粒子表面的不同位置。热力学理论表明,分布在 $TiO_2$ 基膜表面的空穴 $h^+$ 可以将吸附在 $TiO_2$ 表面的 $OH^-$ 和 $H_2O$ 分子氧化成 $^{\circ}OH$ 自由基。 $^{\circ}OH$ 自由基的氧化能力是水体中存在的氧化剂中最强的,能氧化大部分的有机污染物及部分的无机污染物,将其最终降解为 $CO_2$ 、 $H_2O$ 等无害物质而且 $OH^{\circ}$ 自由基对反应物几乎无选择性,在光催化氧化中起着决定性的作用。 $TiO_2$ 表面高活性的电子 $e^-$ 具有很强的还原能力,可以还原去除水体中的金属离子。

#### 3.3 稀土复合无机抗菌剂的杀菌机理<sup>[5]</sup>

稀土元素的原子结构特点是:原子的最外层电子结构相同即都是2个电子,次外层电子结构相似,而倒数第三层 $4f$ 轨道上有未成对电子。最外层上的两个电子发生电子跃迁,在稀土元素的原子表面产生空穴,使之与水、空气组成的体系发生催化反应,产生 $O_2^-$ 和 $HO^{\circ}$ 活性氧自由基,然后活性氧自由基通过损伤细菌细胞膜,抑制细菌蛋白质的合成,干扰细菌细胞壁和细菌核酸的合成,达到抑制细菌繁殖和杀死细菌的目的。

## 4 材料抗菌性能评价方法

目前对材料抗菌性能的检测尚无统一的标准,对抗菌加工制品的抗菌性能测定仅见于行业标准,并且不同抗菌剂抗菌性能间的比较缺乏规范标准,有较大的随机性。本文在此综合一些国内外材料抗菌性能评价中抗菌力、安全性、细菌耐药性的主要评价方法。

### 4.1 抗菌能力

#### 4.1.1 抗细菌能力评价方法<sup>[1]</sup>

目前国内外对抗菌剂抗菌性能的主要评价方法如

表 1 抗菌力主要的评价方法及适用制品

Table 1 Main Evaluation method and its application to antibiotic strength

评价方法	特 征	特 点	适用试样
滴下法	菌液在试样表面以液滴形式存在	实验实施比较简单	塑料等具有疏水性的制品
薄膜覆盖法	菌液在试样表面以薄膜形式存在	适用抗菌成分溶出量少的场合	表面光滑的塑料、陶瓷、金属制品
浸渍法	试样浸渍在菌液中	吸水性试样、纤维等不定形试样	布、纤维类
震荡瓶法 <sup>[6]</sup>	试样与菌液在锥形中强烈震荡	非溶出型试样	纺织品、纤维等表面粗糙的制品
抑菌环法	试样制成圆盘置于已接种菌液的试验平板中央	抗菌成分挥发、溶出量大的试样	纤维制品等

表 1 所示。不同制品应根据自身特点及实际使用环境选用最适当的评价方法。

抗菌力评价所使用的微生物考虑到评价方法的再现性,根据分类学采用大肠杆菌(阴性菌的代表)和金黄色葡萄球菌(阳性菌的代表)。

#### 4.1.2 抗真(霉)菌能力评价方法<sup>[7]</sup>

真菌与细菌不同,它们在平板上生长时,有营养菌丝体和气生菌丝体的分化,因此检测杀菌情况时,不能直接用菌液来进行平板计数,而只能通过镜检观察其菌丝的生长情况,从而判断对菌的抑制或杀灭效果。具体的实验方法大体如下两种:

##### (1) 平板检测法

该检测方法有以下几个步骤:①制作混合孢子悬液。将黑曲霉、上芽短梗霉、宛氏拟青霉、绳状青霉、赫绿青霉、柄帚青霉、绿色木霉 8 种霉菌分别转接于 8 支试管中,培养 14~28 天,然后分别加入 5~7ml 无菌水,并加入含有 0.01% 的无杀菌作用的润湿剂(如土温 80),制成孢子悬液,再将 8 种孢子悬液混合均匀,然后加入到一定体积的液体营养培养基中制成混合孢子悬液,培养基的组成参照国际标准 ISO846<sup>[8]</sup>;②制作平板。把琼脂培养基加热到 40~45℃,倒入平皿,待冷却凝固后,把待检测的样品放在培养基表面上,并在培养基和样品的表面上涂一定量的营养混合孢子悬液,然后在 30℃ 左右,相对湿度为 90% 以上的条件下培养一定的时间(视具体的实验条件而定);③检测其表面菌丝的生长情况,具体等级规定可参照国际标准 ISO846<sup>[8]</sup>。

##### (2) 空气暴露法

该方法是把抗菌陶瓷、织物等制品放在霉菌生长的环境中,测定制品上霉菌生长的情况,是一种定性测定法。具体有以下几个步骤:①制备混合孢子悬液(方法同上);②将混合孢子悬液涂在产品表面,置于 28~

30℃、相对湿度 90% 以上的培养箱中,培养 28 天后,观察菌丝生长的情况,确定抑菌等级。具体操作可参照国家标准 GB2423.16《电工电子产品基本环境试验规程》<sup>[9]</sup>。

#### 4.2 安全性<sup>[10]</sup>

通常观察皮肤刺激性(应对皮肤无刺激性)急性毒性(或导致半数试验动物死亡剂量 LD<sub>50</sub>);应大于 2000mg/kg;基因突变呈阴性。

#### 4.3 细菌耐药性<sup>[10]</sup>

以易获得耐药性的绿脓杆菌、金黄色葡萄球菌等菌种,以每次测定试验后的残存活菌反复测定值次,如果此值无明显增高,则表明无耐药性。

## 5 材料防霉抗菌功能研究的发展

资料表明抗菌剂在日本市场迅猛发展,预测 2001 年抗菌剂的年产量可达 1000 吨以上(每吨售价在 10 万美元以上)。日本最大的两家建筑陶瓷和卫生陶瓷公司 INAX 和 TOTO,现已推出抗菌型制品,从而在国际上引起人们对无机抗菌材料生产与研究的极大关注。

无机防霉抗菌材料是与人类健康发展,环境保护等密切相关的生态环境材料,涉及到微生物学、催化化学、光化学、物理化学、材料学等多个学科,技术难度大而且对抗菌机理的认识尚不太清楚又没有统一的检测标准,使得同类产品的性能指标相差很大。其评价方法方面需作进一步的研究。同时,本文还提出一种同步研究新设想,即测定材料组成结构与其防霉、抗菌力相互关系的定量数据;以及一定数量细菌膜、霉菌膜侵蚀条件下材料发生变化状况的定量描述,通过这两种不同角度的同步研究,以寻找更多规律性的现象。在此基础上,通过材料学与生物学界研究人员通力合作,可望开发出更有效可靠的新型防霉抗菌材料。

## 参 考 文 献

- 1 富冈敏一. 触媒(日), 1998(5): 328~332
- 2 郑岳华. 生态环境材料耐久性能. 华南理工大学教材, 1999, 9: 3~4
- 3 黄占杰. 材料导报, 1999(2): 35~37
- 4 张梅. 杨绪杰等. 化工新型材料, 2000(4): 11~34
- 5 田霖. 广东陶瓷信息, 2000(11): 3
- 6 曾冬冬. 孙春宝等. 化工新型材料, 2001(2): 17~20
- 7 王永华. 杨博. 材料开发与应用, 2001(1): 30~32
- 8 Technical Committee of USASI. ISO Recommendation R846 Recommended practice for the evaluation of the resistance of plastics to fungi by visual examination. USASI, 1968
- 9 全国电工电子产品环境技术标准化技术委员会. GB2423. 16—1981. 电工电子产品基本环境试验规程试验 J: 长霉试验方法. 北京: 国家技术监督局, 1981
- 10 汪山. 程继健等. 中国陶瓷, 2000(2): 7~9