

植物抗菌剂与物理灭菌技术在文物保护中的应用展望

刘 莺 楼署红 卢 衡 李东风

摘要：中草药及其他植物性材料作为抗菌剂在文物保护上的应用历史悠久，采用各种先进技术提取抗菌有效成分则在近几年得到快速发展；灭菌消毒的物理方法已经从低温、低氧、微波等经典方法向脉冲磁场、等离子体等杀菌技术发展，环境友好型的文物灭菌技术离我们越来越近。

关键词：文物保护 植物性抗菌剂 提取技术 物理灭菌

一、文物菌害的主要表现

从文物保存科学观察和分析，霉菌、变色菌、细菌、腐败菌等是危害有机质文物的主要微生物，它们一般通过以下四种形式表现：

代谢酶的作用：微生物必须利用外界吸收的营养物质，获得自身细胞物质必需的能量和原料进行生长和繁殖，维持体内新陈代谢和各种生命活动。面对有机文物的材质（蛋白质、碳水化合物、脂肪及其他有机化合物），微生物在代谢过程中会分泌相应的酶（脱羧酶、纤维酶、淀粉酶等），把较大的分子分解为小分子可溶性物质（氨基酸、葡萄糖等），再通过细胞膜的吸收、传递并经过一系列的合成代谢，成为自身的各种生命物质。在这一系列过程中，文物材料不断被分解破坏，微生物不断增殖，随着微生物数量增大，又加速了文物材料的损害。

有机酸的作用：微生物代谢过程中产生的甲酸、乙酸等有机酸，使纺织品受到不同程度的酸性腐蚀，蚕丝蛋白可能因变性导致化学结构和功能的改变，棉、麻纤维可能因降解而发生断裂破损。

气体和色素的作用：微生物代谢过程中或代谢产物与纺织品材料作用时产生的气体（硫化氢、甲烷、氨等）、色素（霉点、色斑）和其他产物（组胺、脂肪酸等），破坏纺织品原有的感官性状和力学强度。

菌丝体及分解物质的作用：微生物大量繁殖时产生的菌丝体、分解物质、反应产物等的堆积严重改变文物原貌和质量。

由于上述原因，微生物可以使受侵害的文物变得面目全非。

二、植物性抗菌剂

许多植物含有抗菌物质，从日常饮食中的葱、姜、蒜到每天洗刷用到的黄芩、两面针等，人们

经常接触天然抗菌物质，已经成为生活中不可缺少的一部分。长期以来，植物抗菌剂也在文物保护中发挥重要作用。

（一）接触型抗菌剂

这类天然抗菌剂有大黄、黄连、黄芩、黄檗、连翘、金银花、金钱草、肉桂、肉豆蔻、良姜、虎杖等。其中，TH、BXP、ZM、HX、AYS 等有效成分对霉菌和细菌具有良好的抑杀性能，通常利用其提取液稀释至一定浓度直接使用，也可以制成防霉纸包装藏品，或衬垫在存放藏品的箱柜内。近年来已开发出含有儿茶素、黄檗、甲壳素等天然抗菌剂的合成板材，用以加工抗菌防虫的箱、柜，是保存文物值得借鉴的方法之一。

（二）扩散型抗菌剂

这类天然抗菌剂都有各种芳香气味，是通过在空气中扩散，作用于菌体达到防霉防腐目的。主要有丁香、桂皮、花椒、八角、藿香、芥菜籽、小豆蔻、芫荽、桔茗、豆蔻衣、众香子、甘牛至、百里香等，有学者试验认为对枯草菌、酵母、霉菌的抗菌效果优于山梨酸钾。它们多数性质稳定，适用的 pH 范围较广，具有较强的抗热性，在弱碱介质中仍然有效。通常无毒或低毒。

利用这些植物抗菌剂的挥发性，可将其碾碎包装后直接置放在保存纺织品的箱、柜或囊盒中，或提取其挥发油（液）加工成防霉纸使用。许多博物馆、纪念馆等文物系统应用表明，一些天然中草药是廉价实用的抗菌剂。

（三）抗菌机理

植物性抗菌剂多数来源于中草药及某些天然香料，它们所含的某些成分对微生物可产生以下作用。

- (1) 能与微生物的某些酶结合，阻止酶参与正常新陈代谢活动；
- (2) 抑制细胞壁的合成，阻止细菌的肽聚糖和霉菌的几丁质合成，这两种物质均是微生物细胞壁的重要成分；
- (3) 影响细胞质的完整性和破坏细胞膜的半透性，使细胞内物质渗漏；
- (4) 抑制生物体蛋白质的合成；
- (5) 改变细胞表面张力，引起细胞渗透性的变化。

三、提取技术

植物性抗菌剂中的有效成分主要是生物碱、多酚类化合物、黄酮类化合物、芳香族挥发物等。植物性抗菌剂原株的含药量一般不高，使用也不方便，多数需要将植物中的有效成分提取出来加以利用。随着物质提取技术的进展，除了传统提取方法外，目前主要的提取方法还有超声波法、微波萃取法、酶法和半仿生提取法等。

（一）传统提取法

植物性抗菌剂活性成分大多为生物碱，除了季铵碱和含极性基团较多的活性成分溶于水外，它

们通常溶解于低级醇、氯仿等有机溶剂，难溶或不溶于水。若将生物碱与酸反应生成盐，则水溶性可大大提高。基于这种特性，可用不同的溶剂将生物碱从植物中提取出来。主要方法有溶剂提取法、水剂提取法（水溶性生物碱，季铵碱）、离子交换树脂法和沉淀法等。

（二）超声波提取法

已经证实超声波可增强从植物中提取成分的产额。植物在溶剂中受到超声波振动而产生空化效应，其有效成分的细胞壁受空化泡瞬间崩溃所产生的力量冲击而破裂，加速了溶剂进入细胞内部，在超声波振动的作用下，损伤细胞中的生物碱成分直接快速向溶剂中溶解。这种方法能很好保持生物活性成分的特性和品质，同时也可以使提取物的产率提高。

（三）微波萃取法

微波萃取是一种新型的成分提取技术，其特点主要是对极性分子的选择性加热从而对其选择性的溶出。这种方法可提高萃取速度，减少提取时间。有学者将传统煎煮法、回流提取法与微波萃取法比较后认为，单位时间内微波萃取法比传统方法具有明显优势。

（四）酶法

植物中除了生物碱等抗菌杀虫有效成分外，一般还含有淀粉、果胶、树脂、蛋白质等杂质，选用合适的酶可以将杂质分解除去。酶反应一般能温和地分解某些杂质成分，使目的成分的收率提高。目前中草药中研究较多的是纤维素酶，由于大多数中药材的细胞壁是由纤维素构成，植物有效成分通常包裹在细胞组织中。纤维素是由 β -D 葡萄糖以 β -1, 4-葡萄糖苷键连接，应用纤维素酶可以破坏 β -D 葡萄糖，使植物细胞壁破坏，有利于对有效成分的提取。有学者比较了从黄连中提取小檗碱加酶组与未加酶组的提取结果，结果表明，加酶组的单位提取量明显高于未加酶组，而提取物的成分一致。

（五）半仿生提取法

半仿生提取法简称 SBE 法，是将整体药物研究法与分子药物研究法相结合，从生物药剂学角度，模拟口服给药及药物经胃肠道移动的原理，即将植物先用较低 pH 的酸性水提取，再以较高 pH 的碱性水提取，提取液分别过滤、浓缩，制成制剂。这种方法可以提取和保留更多的有效成分，降低成本。有学者比较了半仿生提取法和水提取法的提取工艺，结果表明半仿生提取法可提取和保留更多有效成分。

四、物理方法

物理方法是利用温度、辐射、声波、缺氧环境等物理原理消除虫菌病害的非使用抗菌除虫化学药剂的方法。

（一）低温法

低温法是最近 15 年发展起来的一种非化学方法，这种方法通常应用在消除虫害，灭菌效果尚

不太理想,有待进一步研究。将温度降至一定范围就可以杀灭不同生长阶段的害虫,包括虫卵、幼虫、蛹和成虫。实践证实,只要控制得当,低温法可以达到既杀灭害虫、抑制微生物生长,又不损害纺织品文物的目的,不失为一种简单有效的物理方法。

1. 杀虫机理

当环境温度达到 -20°C 以下时,生物体细胞原生质内水分冻结,破坏了其胶体状态并形成机械挤压,最终刺伤细胞组织,导致虫体死亡。

2. 基本方法

低温法分为单次制冷法和二次制冷法两种,前者将纺织品在 $-29/30^{\circ}\text{C}$ 的温度下冷冻60h,总的循环过程为72h,一次即可。另外还有一种制冷流程,就是不需要直接将温度降至 $-29/30^{\circ}\text{C}$,通过两次制冷使温度降至 -20°C 来达到相似效果,处理时间的长短和间隔可视具体情况而定。一般来说,二次制冷法的时间要比一次制冷法长。两次制冷法的优点在于:由于工作温度不是太低,通过普通冰箱就可以将温度降至 -20°C ,而到达 -30°C 以下通常需要工业制冷设备,因而成本较高。

3. 操作程序

利用普通冰箱对感染虫害的纺织品进行处理,具体过程如下:

(1)用高压聚乙烯(或聚丙烯)袋或薄膜对纺织品进行包扎。包扎的目的一是为纺织品营造一个相对封闭的小环境,避免在冷冻和解冻过程中,纺织品含水率的急剧波动,二是防止冷冻过程中害虫的逃逸。但是不需要包扎得过于紧密,否则会影响冷冻效果。

(2)将包扎好的纺织品放入冰箱内低温区,快速降温至 0°C ,维持4h。继续快速降温至 -20°C ,维持24~48h。快速降温的目的主要是防止害虫产生抗冻性。

(3)冷冻结束,开始缓慢解冻,先将温度从 -20°C 升至 0°C ,这个阶段耗时8h以上,然后再缓慢升温至室温。至此,整个冷冻过程即告结束。冷冻结束后,不要急于拆除包装,可以观察一段时间,直至确信害虫完全杀灭后再打开包装。

冷冻法无法杀灭霉菌等微生物,但是通过锁住水分、降低温度等诸多措施,可以有效抑制微生物的生长。

4. 相关问题

对于大部分的有机材料而言,冷冻是安全的。大部分纺织品可以暴露在低温环境之下,但是当纺织品上复合有其他材质时,就需要根据实际情况决定能否进行冷冻处理。当温度改变时,势必会引起相对湿度的变化,并由此引发一系列相关的变化,如果一件物品能够承受这类变化,就视做能够接受低温冷冻杀虫处理。经证实,以下几类物品不适合低温冰冻——干燥或者是严重腐烂的物品、含有多样材料的物品、含有大量水分的物品、一些彩绘纺织品、用胶黏剂处理过的物品等。一些与纺织品接触的非吸附性材料如金属、陶瓷和玻璃等,在降温过程中,边沿处可能会发生变形,对周围的纺织品造成不利影响。当然,如果在纺织品中,这些非吸附材料所占的比例不大,则影响不大。现代纺织品中可能含有塑料、塑料制品等,在温度下降时会变脆,在温度回升时可恢复,因此在冷冻过程中要严加注意。最后,要进行冷冻处理的纺织品还需要进行必要的干燥处理,以确保

低温杀虫时纺织品文物的安全。

（二）低氧法

低氧法也称绝氧法。是一类将受虫菌污染的纺织品文物置于缺氧或充满惰性气体的环境中，使虫菌长时间缺氧而致死的方法。

1. 杀虫机理

氧气是维持生物体生命体征的基本物质，只要一定程度降低生物体所在环境的氧含量，持续一定的时间，生物体就会因呼吸循环和生理代谢系统受到抑制而死亡。基于这种思路，人们提出低氧法。

2. 基本方法

低氧体系有三种：动态体系、静态体系和混合体系。

动态体系是通过向体系中充入一定量的惰性气体（一般为氮气或氩气）来达到降低体系氧气含量的目的。

静态体系则是通过在体系中放置一定量的除氧剂，通过除氧剂与体系中残余氧气的化学反应，来达到降低体系氧气含量的目的，日本的 RP 系统即属于静态体系。

混合体系则是上述两种系统的结合体——首先通过充入惰性气体，使体系的氧气含量降至一定水平，然后在体系中放置除氧剂，在较长时间内维持体系的低氧状态。

3. 操作程序

以下为低氧法的动态体系，操作步骤如下。

低压容器连接一旋片式真空泵和一个三通活塞，三通的一路直接连接氮气钢瓶，另一路经过一个水浴与氮气钢瓶连接。1m³容器可选择抽气速率 4L/s 的真空泵，氮气纯度 99.99%。

开启真空泵，使容器内压力降至约 0.5mmHg（约 67Pa）。

打开容器与氮气钢瓶的通路，将一路氮气缓缓充入容器内，另一路氮气经过水浴后充入容器内，调节两路充氮阀可以使低压容器内的相对湿度控制在 50%~60%，当容器压力上升至 3~5kPa 时停止输送氮气，关闭阀门，保持压力，持续处理 300~350h。

打开低压容器与大气的通路，使容器内压力降至常压，然后打开容器门，取出文物。

在被处理纺织品文物的原虫害或菌落部位取样，经培养后鉴定灭活效果。

4. 相关问题

低氧法虽然简单易行，但处理周期较长，一般需要 2 周左右的时间才能见效，工作效率较低。

许多实验表明，低氧法仅对害虫有效，无法杀灭霉菌、细菌等微生物，但是有一定的抑制作用，使微生物不致泛滥。同时，试验证明，在抑杀微生物方面，氩气的效果好于氮气。

系统保持正压对维持低氧环境和设定的相对湿度有利，如果能配置氮气发生器，并通过低压容器内的压力传感器联动，当压力低于设定压力时启动氮气发生器充氮；当达到设定压力时关闭氮气发生器，停止充氮，使系统长期保持低氧环境。

静态系统通常适用于小环境，且采用日本 RP 或其他除氧剂会使系统压力下降，由于处理周期较长，因此对容器的密封性有要求，如果在负压状态下让外界空气进入容器，等于向低氧系统补充氧气，有可能使处理结果失败。

（三）微波法

微波是频率范围为 300MHz ~ 300000MHz 的无线电波，与其他波段的无线电波相比，具有波长较短，振荡周期短，似光波性和频率很高等特点，利用微波的这些特点可应用于微生物危害的防除。

1. 杀菌机理

1) 热效率理论

热效率理论认为，微波具有高频特性，因此，当它在介质内部起作用时，水、蛋白质、核酸等极性分子受到交变电场的作用而剧烈振荡，相互摩擦而产生“内热”，导致温度升高，使微生物菌体脱水，蛋白质凝固，核酸结构改性，细胞膜、酶系统发生变性，从而对微生物产生破坏作用。

2) 非热效应理论

由于在相同灭菌效果时，微波比一般的加热灭菌方法致死温度低，所需时间短。这一事实无法仅用热致死理论来解释。Olsen 等揭示了微波对镰刀霉芽孢的非热效应，指出微生物在微波场中比其他介质更易受微波的作用，因此提出了微波杀菌机理的非热效应理论。Gray、王绍林等通过微波法与蒸汽加热法、红外加热法及直接电加热法的实验比较，从生物物理学的角度分析了微波和传统杀菌致死的原因及差异程度，从 5 个方面论证了微波的非热效应杀菌机理：①细胞膜离子通道解释模型（改变细胞膜电位）；②蛋白质变性解释模型；③电磁波改变生物体内生化反应平衡的解释理论；④从能量的角度考虑对生物大分子次级键的破坏；⑤从细胞生物学的角度分析等理论有力地证明了微波的杀菌非热效应。

2. 技术进展

早在 1940 年前后，Fleming、Ny-rop、Brown 等就研究证实高频电磁波对微生物具有致死作用。1960 年，Dessel 等证实微波杀菌技术所需时间为传统加热灭菌所需时间的 $1/9 \sim 1/2$ 。20 世纪 60、70 年代，研究者开始考虑将微波技术应用到实际生产中，而 80 年代后则开始对微波杀菌处理的技术参数进行较具体的探讨。到了 90 年代，工艺参数的优化组合已成为研究的热门课题，研究者们提出了微波杀菌机理的非热效应理论，在确保杀菌效果的同时，控制终温 50°C 这一较低有效温度获得成功，从而确定了合适的技术参数。

国内科技工作者自 20 世纪 70 年代起已展开相关的理论和实验研究，取得了一些成效。21 世纪初，泉州海外交通史博物馆试验将微波技术应用于文物灭菌取得成功。文物灭菌已经能根据材料的介电性质确定杀菌时间、温度、功率密度等主要工艺参数，建立了材料的介电理论及在微波场中升温的理论模型。微波场可能对多数文物材料具有一定的非热作用，包括各种纺织品材料。

3. 杀菌特性

应用微波炉杀菌，处理效果与被消毒物品的含水率关系密切。根据微波的性质和特点，吸收微波的物品可以分为三类：第一类是吸收介质，即微波在物品中传播时会明显地被吸收而产生热的介

质,如水、肉类和出土丝织品那样含水分高的物品;第二类是很少被吸收的介质,称为微波的良介质,如玻璃、石英、陶瓷、聚四氟乙烯等塑料制品,微波大部分能透过,小部分反射,吸收很少;第三类是微波的良导体,像铁、铝、铜、银等金属不吸收微波,能引起反射。

通常馆藏纺织品文物对微波只有部分吸收,而饱水或含水率较高的出土文物则是微波的吸收介质。因此处理后者的效果比前者要好得多。由于许多古代纺织品比较脆弱,有的甚至呈糟朽状态,而大功率微波产生的温度高,且炉中有热点和冷点的不同分布。因此在选择微波功率、文物在微波炉中的置放位置、微波杀菌时间等工艺条件时需要谨慎,一般能耐 60~95℃ 温度的文物才能考虑用微波杀菌法处理,含水率较高的纺织品需预先进行干燥处理,通常纤维材料含水率在 20%~30% 时吸收微波产生的热量较小,较适合微波杀菌。

实践表明,用 750W, 2450MHz 的微波照射 2min, 结果对黄曲霉的杀灭率达 100%, 对青霉的杀灭率达 99.99%; 用 600W, 2450MHz 微波处理 20s 就能明显地抑制高大毛霉、米根霉、黑曲霉、绿色木霉等菌丝体的生长。

(四) 脉冲磁场杀菌

脉冲磁场杀菌是利用高强度脉冲磁场发生器向螺旋线圈发出强脉冲磁场,使置于螺旋线圈内部磁场中的文物上的微生物因受到强脉冲磁场的作用而死亡。

1. 杀菌机理

强磁场杀菌的主要机理是基于磁场的生物效应。这是一种新兴的杀菌技术。脉冲磁场对微生物的作用机制有多种理论,归纳起来,外磁场作用于生物体所产生的生物效应有以下几方面:①影响电子传递,磁场可影响电子的运动从而影响与电子传递有关的生命过程;②影响自由基活动,从而影响生物分子与磁场相互作用的调节;③影响蛋白质和酶的活性,磁场通过对蛋白质和酶中一些微量元素(Fe、Mn、Co、Cu、Zn、Mo等)的作用改变酶和蛋白质的活性;④影响生物膜渗透,磁场能影响带电离子(K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 等)对生物膜的渗透能力,因而影响生物体内的代谢作用,生物化学过程和膜电位变化等;⑤影响生物半导体效应,外加磁场可影响具有半导体性质物质的能带结构及载流子(电子和空穴)的数量和运动,因而导致相关生命活动过程的变化;⑥影响遗传基因的变化,磁场可引起DNA中氢键的变化,改变碱基的构型,影响 H^+ 的隧道效应,从而引起部分遗传物质(遗传信息)的变化;⑦影响生物的代谢过程,包括影响酶活性,影响生物体内的电活动并可能影响一些代谢过程;⑧影响生物体内的磁水效应,在一定磁场作用下,生物体内的水可以被磁化,磁化水分子与杂质离子受到洛伦兹力的作用,引起自身极化,使这些带电离子的极性增加,改变离子和分子的外层电子云分布,使水中原有较长的缔合分子链截断为较短的缔合分子链,导致水的物理化学性质发生改变。

上述影响的综合作用使微生物死亡。

2. 研究进展

1996年,国内学者李兴国认为,脉冲磁场产生强电流。一方面,干扰微生物细胞膜的电荷分布,进而影响细胞内外物质的出入;另一方面,使细胞内物质及水电离,产生过氧化物,从而使蛋白质和酶类变性,最终破坏微生物细胞结构。当年,李兴国用新鲜胡萝卜汁验证了脉冲磁场灭菌的

可行性。

前苏联生物物理所的 Vajier ledner 提出, 脉冲磁场能使离子和蛋白质之间的镁松弛, 从而影响细胞的代谢活动, 使微生物失活。英国研究人员观测到, 在有稳定的背景磁场 (如地磁场) 存在的情况下, 脉冲磁场对微生物的影响更加明显。因为能量有选择地转移到具有等价于磁场频率的离子, 从而导致速度和离子迁移的增加, 使磁场强度引起的反应在物料组织中扩散, 这种扩散使微生物的正常代谢受到影响而失活。德国的 Hofmann 认为: 脉冲磁场可能将能量耦合到大分子物质 (如 DNA) 的磁化活性部位, 从而使微生物失活。

马海乐、邓玉林等认为: 脉冲磁场产生的电磁波含有丰富的频谱, 易于被细胞吸收。当微生物细胞受到磁场辐射时, 导致细胞内的电子和离子不能正常传递, 从而影响细胞正常的生理功能; 蛋白质和酶等大分子物质, 在磁场中发生扭曲或变形后失去活性; 磁场的瞬间出现和消失, 必然在细胞内产生一瞬间的磁通量, 在磁场的辐射下产生的感应电流与磁场相互间的作用力将细胞破坏。

储金字等用磁激发脉冲磁场进行实验研究, 他们发现随着电压 (电流场强) 的增加, 杀菌效果明显增强, 最后有一个稳定的拐点。磁场强度在 2.11T 上升到 4.22T 的过程中总体上灭菌效果随之提高, 但在 3.77T 处有一拐点, 即菌落数反而有上升趋势。脉冲数对杀菌效果的影响与磁场强度的影响有类似的规律。杀菌刚开始时, 随着脉冲数的增加, 杀菌效果增加, 但在 20 个脉冲时达到极值, 随后, 杀菌效果不再随脉冲数的增加而增加, 有时候反而出现相反的变化趋势。

曹辉、马海乐等对脉冲磁场对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的杀灭效果进行了试验研究。得出的结果与上述结果类似, 他们认为可能是由放电电流导致试样温度升高所引起的。

影响脉冲磁场对微生物细胞的作用因素是多方面的, 一方面会受到磁场的物理学因素的影响, 如磁场强度、脉冲数、脉冲电流的频率等; 另一方面会受到微生物细胞所处介质的生物学因素的影响, 如 pH、温度、主要化学成分等。另外, 不同的微生物种类、细胞不同生长期对脉冲磁场作用的敏感程度也不同。磁场对微生物细胞产生生物学效应的过程是对细胞中各个组分多方面作用的综合反映。某一作用因素的变化, 有可能会出现不同的结果。

目前, 影响脉冲磁场杀菌的因素已有初步的研究, 但对纺织品文物中微生物失活与磁场的关系、磁场对纺织品文物材料的影响、磁场对纺织品文物有害微生物的杀灭能力、效果及其相关参数等尚有待进一步研究。

3. 应用和展望

脉冲磁场杀菌技术目前主要应用于食品领域和医学领域, 例如, 果蔬饮料、酿造食品加工中的杀菌, 果品、蔬菜、粮食、鱼肉等食品的储藏保鲜; 医疗卫生系统利用脉冲磁场杀灭血液、粪便及废弃物的细菌病毒, 抑制或杀死病人身体组织中的恶性细胞等, 具有广阔的推广应用前景。

脉冲磁场杀菌具有以下优点:

- (1) 杀菌时间短、效率高;
- (2) 杀菌温升小, 效果好, 对材料的品质和组分 (纤维素、氨基酸等) 无不良影响, 是一切热杀菌工艺 (高温蒸汽、热水、微波、超声波、巴氏杀菌等) 所无法做到的;
- (3) 设备简单, 占地面积小;
- (4) 能耗低, 无噪声, 经济实用;
- (5) 不污染文物、不污染环境, 绿色环保;

(6) 适用范围广, 不仅适用于大多数液体物质的杀菌, 也同样适用于固体有机质材料的杀菌。

考古发掘的纺织品文物由于受到环境的化学、物理和生物影响, 出土时已经降解甚至严重降解, 大多数文物干燥后非常脆弱。无论是干燥前或干燥后都不能采用传统的高温灭菌方法(高温蒸汽、热水、微波、超声波、巴氏杀菌等)。由于脉冲磁场杀菌是一种低温的杀菌技术, 不影响纤维类材料(植物纤维、蚕丝纤维等)的材质和成分, 而且无污染, 经济实用, 预计对纺织品文物的菌害乃至虫害防除具有良好的开发应用前景。

(五) 等离子体杀菌

等离子体(plasma)是大自然中除固态、液态、气态外的第四种形态“等离子态”。它是由正、负带电粒子、中性原子、分子所形成的一团物质。

1. 杀菌机理

低温等离子体灭菌是以 H_2O_2 为介质, 在灭菌室内经特定的设备条件激发产生辉光放电, 形成低温等离子体。等离子体在真空环境下被电离, 作用于细菌或真菌, 破坏其生命力。其作用机理主要有三方面:

- (1) 等离子体含有大量的活性氧离子、高能自由基等成分, 极易与细菌、霉菌及芽孢、病毒等微生物中的蛋白质和核酸物质发生氧化反应而变性, 使微生物失活;
- (2) 等离子体电离后的高动能电子和离子对微生物产生击穿蚀刻效应, 使微生物失活;
- (3) 在激发 H_2O_2 形成等离子体过程中, 伴随着产生高能紫外光子(3.3~3.6eV)被微生物活病毒中蛋白质吸收, 致使其分子变性失活。

2. 基本方法

低温等离子体灭菌一般分为四个阶段, 最短灭菌过程约55min。

第一阶段预备期为系统真空、预等离子及通风阶段, 共需约20min。

第二阶段是第一个灭菌循环期, 包括注入 H_2O_2 , H_2O_2 扩散, 等离子体形成。需时约17min。

第三阶段为第二个灭菌循环期, 包括注入 H_2O_2 (重复), H_2O_2 扩散(重复), 等离子体形成(重复)。约需17min。

第四阶段为最后通风期, 约1min结束。

3. 杀菌特性

等离子体介质并非直接作用于微生物及材料, 而是形成低温等离子体后所起的作用, 这种等离子体中含有氢氧自由基 OH^\cdot 、过羟自由基 HO_2^\cdot 、激发态 $H_2O_2^\cdot$ 、活性氧原子 $O^{2\cdot}$ 、活化氢原子 H^\cdot 等活性成分, 其中利用高反应活性的羟自由基攻击微生物的膜脂、DNA和其他重要的细胞结构, 从而杀死微生物, 因此对被处理材料一般是安全的。

H_2O_2 等离子体在完成灭菌过程后又重新合成少量水分子和氧分子, 无任何其他污染物质产生, 因此不会在被处理材料表面形成有害的残留物质。

等离子体灭菌时间短、一般几十分钟就能完成, 灭菌效率高; 主要耗材过氧化氢(H_2O_2)价格低廉(不包含一次性设备投资)、灭菌成本低; 等离子体能杀灭所有微生物和病毒, 灭菌消毒效果好。

4. 研究和展望

等离子体广泛存在于自然界中，近年来已经在视听设备、环保科技、医疗卫生等领域研究、开发和应用，将成为 21 世纪科技的主流之一。低温等离子体目前主要在医疗卫生界应用于灭菌消毒，已成功地应用于聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、氯丁橡胶、乳胶等合成塑料、橡胶、有机玻璃等；也应用于玻璃、不锈钢、铝、青铜、钛等非金属、金属和合金材料制成的医疗器械。文物一般由天然材料加工制作而成，由于年代久远且受到埋藏环境、自然环境的影响，许多材质已经劣化，对湿热较敏感，低温等离子体的工作温度仅 40℃，灭菌时间仅 55 ~ 75min，介质过氧化氢价格较低，整体灭菌效率高、成本低。因此，如果低温等离子体对纺织品文物材质和色彩无明显影响，这种方法不失为 21 世纪文物灭菌（除虫）的前沿技术之一。