

环氧乙烷气体杀虫杀菌试验 在毛主席藏书保护上的应用

王丹华 杨朝权 冯耀川 郭竹云

损害纸质文物的因素除了物理、化学因素以外，还有生物的因素。当前国际上用气体杀虫、杀菌是一个发展方向，近几年来，我国用气体消毒也逐渐增多。例如：粮食、医务防疫、植物检疫保护等部门也在使用气体杀虫杀菌剂，但所使用的药物有所不同。

1979年4月毛主席纪念堂为了更好地保护毛主席的藏书，要求我们对这批珍贵的革命文物进行杀虫灭菌工作。当时这批文物受到花斑皮蠹虫的严重威胁，同时部分书籍已经生霉，也有霉菌蔓延的危险。这批书籍数量较大，而且有些是线装书，纸张已经糟朽。1973年我们曾对长沙马王堆汉墓出土的丝织品及泡水木俑的保护上用环氧乙烷熏蒸，充氮保存，抑制了霉菌的生长，延缓了丝织品的老化，效果较好。这次对毛主席藏书的保护是在马王堆汉墓出土文物保护的基础上，对环氧乙烷废气的排除及熏蒸设备及工艺条件进行了改进。

一、纸张的成分及结构

纸中最主要的成分是纤维素。纤维素是植物细胞壁中最主要组成部分，它构成了细胞壁的骨架。纤维素是葡萄糖通过 β -1,4糖甙键组成的大分子化合物。

纤维素的化学性质比较稳定，不溶于水和有机溶剂。纸张中含纤维素的成分越高，链越长则纤维素的耐久性和强度就越大。纤维素能受光、氧化剂和酸的破坏，在酸的水溶液或在高温与水作用下，会发生水解作用，使纤维素大分子裂解，降低纤维素的聚合度。氧化剂对纤维素的作用也像酸对纤维素的作用一样敏感，在常温下，受空气长时间作用会发生解裂，使其机械强度降低。

纸张是由许多纵横交错的多层纤维交织而成。纤维之间有大小不同的空隙，遇潮这些空隙就会吸满了水分，这样就降低了纸张的强度。纸张的成分除了纤维素之外，还有其他的物质，如胶、填料、颜料等。这些材料决定了纸张的物理化学性质。纸张的纤维

易吸潮，不适于书写或印刷，为了克服这一缺点就要在造纸过程中施胶，或在纸张表面施胶，提高纸张的耐水性。加填料可使纸张具有可塑性，增加弹性及柔软度，减少透明度及透气性，提高纸张的白度，同时也容易降低纸张的强度，主要是填料降低了纤维素的机械黏着力和摩擦力。

造纸用的原料对纸张的质量有很大影响，同时，纸张保存的环境及时间也对纸张有影响。

二、生物（微生物及昆虫）对纸张的损害

微生物对纸张的损害至今未能引起人们的足够重视，因为霉菌在开始生长阶段很难发现，破坏不太明显，一旦发现就已蔓延较广而且比较严重。霉菌的生长会使纸张糟朽，字迹模糊不清，甚至霉烂成泥，害虫的破坏性较明显轻者蛀洞，重者全部书籍被蛀食一空，因此在保护工作中要求“防”重于“治”。

造纸的原材料纸浆、胶、填料以及成形的纸、油墨、颜料等在温度适宜的条件下都是微生物良好的培养基，微生物在纸上能摄取足够的营养物。

纸上的霉菌损害纸张的主要成分——纤维素，质地柔软，表面粗糙的纸容易吸尘、吸潮，这种纸更利于微生物的生长。霉菌的生长要有一定的湿度，但开始并不需要太潮湿，还有的霉菌开始生长时摄取一定的水分，长起来之后，在比较干燥的条件下也不会死亡。例如青霉吸收了空气中的部分水分，可以在干燥的环境中维持很长时间。

微生物在纸上的生长是先在纸的表面，然后深入其内部，分解纤维素，这时，纸张变软，发潮，发粘，并降低纸张的机械强度。根据苏联国立列宁图书馆实验室的资料介绍，由于霉菌活动的结果，纸张的强度5天内降低了50%，不少霉菌还分泌色素，在纸上留下霉斑。霉斑的颜色及形状，因菌种的不同及所处环境的温湿度，纸张的酸度不同而有差异。霉斑严重的能将字迹及图饰全部遮住，霉菌生长过程中分泌的有机酸使纸张的酸度急剧增加，这也严重造成纸张强度的降低。

害虫的种类很多，随着各地区的气候条件不同而不同。花斑皮蠹生命力强，繁殖快，许多物质都是它的饲料，如粮食、棉、麻、花的纤维、木材、纸、皮革、昆虫尸体等。在没有饲料或不易生长的环境下可以假死，维持数年，一旦条件适宜继续生长繁殖，是相当顽固的一种害虫。

三、环氧乙烷性质及其杀菌机理

目前气体杀菌剂很多，适于文物保护用的杀菌剂要有以下特点。

①渗透力强：这决定所选用气体消灭藏在书里面的微生物及害虫的能力，要求杀死害虫的各发育阶段。

②杀菌谱广：指能杀死霉菌的种类，因为书籍上附着的微生物种类很多。

③副作用小：对被熏蒸物质的副作用及残留量，残留量越小越好。

环氧乙烷的物理化学性质：

环氧乙烷又称氧化乙烯，是一种最简单的环醚。在常温时是无色气体，低温时是无色易流动的液体，有乙醚气味，有毒。

分子式： $(\text{CH}_2)_2\text{O}$ 。

相对分子质量：44.5。

沸点：10.73℃。

凝固点：111.3℃。

相对密度：0.8838。

环氧乙烷溶于乙醇、乙醚和其他有溶解力的有机物，天然油，合成油和10℃水，其化学性质非常活泼，能与许多化合物反应，与空气形成爆炸性混合物，爆炸极限为3.6%~78%（体积）。

环氧乙烷的杀菌机理为非特异性烷基化作用。蛋白质分子中的羧基（—COOH）、氨基（—NH₂）、巯基（—SH）和羟基（—OH）中具有游离的氢离子，易与环氧乙烷分子（CH₂CH₂O）结合成羟乙基（CH₂CH₂OH），阻碍了蛋白质的新陈代谢，而使微生物死亡。

杀虫杀菌所用的化学药品，对被处理的物品，对微生物及昆虫的作用取决于它的组成及它的物理化学性能。环氧乙烷的蒸气压比较大，蒸气压与渗透力成正比，蒸气压越大，渗透力越强；分子的重量及浓度与扩散的速度成反比，分子的重量和浓度越小，扩散速度越高；气体的渗透力和扩散速度与温度有很大关系，温度升高则扩散速度及渗透力增大。

杀虫杀菌的效果不仅取决于药剂的杀菌、杀虫力，还取决于其他因素，如温、湿度，时间，剂量，菌种，虫类及其发育阶段，以及该菌种对药物的敏感性等。

四、环氧乙烷废气排除的处理

环氧乙烷是具有张力的三元环，所以是反应性很强的化合物，它不仅能与水和酸反应，而且可以与其他亲核试剂作用。在酸或碱催化剂的存在下可与醇、硫醇、氨等作用，所生成的物质还可以再与环氧乙烷反应。

向环氧乙烷加入0.1%~0.5%的稀酸作为催化剂，使环氧乙烷水合并迅速水解成乙二醇。根据以上反应，采取排气时通过两次含0.5%盐酸的水溶液作用，效果较好。

消毒设备及方法如下。

环氧乙烷的毒性不仅对低级动物，而且对人也有作用，所以应及时要有专门的设备

及严格的操作技术。

环氧乙烷易燃易爆与氮气混用起稳定环氧乙烷的作用, 据国外资料介绍环氧乙烷与氮气混合最佳比例为 1:9, 也可与氟利昂或二氧化碳混用。

熏蒸设备见图 1。

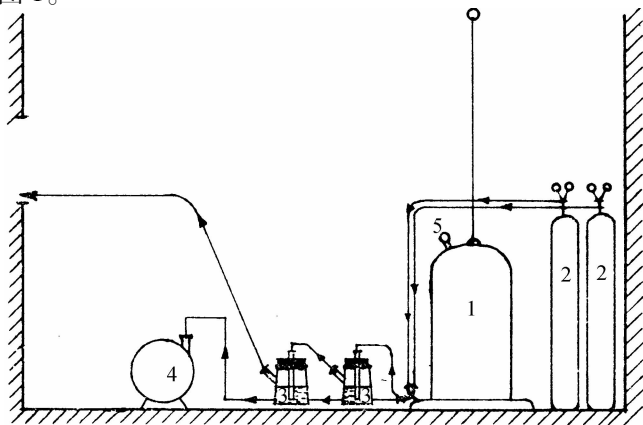


图 1 充气及排气系统示意图

1. 熏蒸器; 2. 钢瓶; 3. 洗气瓶; 4. 真空泵; 5. 压力表

1) 不锈钢熏蒸器: 由底座, 运送管 (同时作为隔层板的支架)、钟形罩三部分组成。高 1.5 米, 直径为 1 米。

2) 钢瓶 2 个装环氧乙烷及氮气。

3) 洗气瓶。

4) 真空泵。

5) 压力表。

熏蒸步骤: 吊起钟形罩, 放入被熏蒸的书籍, 放下钟形罩, 扭紧旋, 抽真空到 750 ~ 760 毫米汞柱^①放氮气及环氧乙烷气体, 在常压下熏蒸半小时, 排除废气, 取出被熏蒸的书籍, 花斑皮蠹全部被杀死。

杀虫杀菌工作与日常保护工作是互相依赖的, 如果没有后者, 前者就收效甚微, 即便是很强的药剂也没有持续的效力, 一旦受感染, 条件又适合又会生长繁殖。经杀虫杀菌处理后的书籍应放在适当的环境, 温度在 16 ~ 20℃ 之间, 湿度控制在 40% ~ 65% 之间, 并有良好的通风。另外还应采取其他保护书籍的措施, 这也是我们进一步需要试验研究的课题。

(原刊于《文物保护技术》辑刊 1981 年第一辑第 112 ~ 117 页)

① 1 毫米汞柱 = $1.33322 \times 10^2 \text{ Pa}$