

工业材料与制品的防霉

上海市工业微生物研究所
上海沪光制革厂中心研究室

工业材料与制品的霉腐是由微生物引起的，引起工业材料霉变的霉菌种类很多，据统计，单是与各种工业材料和制品劣化有关的霉菌就有110多个属，230多个种，其中主要是曲霉、青霉、毛壳霉、木霉等。

微生物生长与繁殖的最基本的几个条件是营养、温度、空气相对湿度及基质本身的水份。此外，pH值、一些金属离子对微生物的生长也有着重要影响。

在各种工业材料与制品中一般都含有某些微生物所能利用的养料。例如，一些胶粘剂、特别是粮食胶粘剂中的淀粉、蛋白质，针织品中的上浆料，铜版纸中的干酪素，皮革中的蛋白质，纸张中的纤维素，以及木竹制品本身包含的单糖、多糖、氨基酸等。此外，环境中的挥发性有机质或营养粉末也往往会在看来营养很差的一些制品表面覆盖起来，形成一层营养膜，从而作为培养基使微生物生长繁殖。因此，很多的物质，包括金属、玻璃等都会在温度适宜、湿度较大的情况下因生长霉菌而被破坏。

为了防止工业材料与制品发生霉变，针对霉变因素采取相应措施，以减低或根除霉菌的生长。劳动人民在长期的生产斗争与科学实验中对于防霉积累了宝贵经验。为了保护工业制品不受微生物的侵害，除加强对仓库的管理，注意温度、湿度的调节外，常常还采用消毒剂的熏蒸、喷雾、干燥保藏、冷藏，以及在制品中添加防霉剂等。

过去一般采用的防霉剂多是汞类(醋酸苯汞、硫柳汞、高氯化汞、氯化苯汞等)，有机锡类(氯化三丁基锡、醋酸三丁基锡等)，酚类(苯酚、乙-萘酚)等化合物。由于这些化合物有毒，使用中不仅会影响工人健康，而且还会造成环境污染。因此，选择与应用低毒高效的防霉剂是很重要的。

工业防霉剂简介

选取工业防霉剂，除注意其本身的稳定性、耐热性、抗冲刷性、低毒性以外，防霉效果更是主要的衡量标准。

筛选防霉剂的方法很多，较为简便的是“带菌平板观察法”，即在培养皿中的培养基里均匀地混进混合菌(一般用7—8种不同的菌)的孢子悬液，然后用滤纸

圆块浸取一定浓度的药液后，放在平板中心，使药液在琼脂中逐渐向四周扩散，经数天恒温培养后，根据抑菌圈的大小来判断化合物的杀菌能力。要评价制品抗霉性能，除了将加有防霉剂的样品在实际环境中考验外，需将实样混入或喷上菌液在恒温(28—30℃左右)、恒湿(相对湿度90%以上)箱中进行加速培养试验，以观察制品的抗霉能力。

人工加速试验的结果与自然环境中的实地存放的结果不一定完全吻合，这是由于自然条件的错综复杂和变化多端以致于难以完全仿效之故。不过加速试验对于防霉剂筛选中大量繁复的工作表现还是有借鉴价值的。

我们经过一段时间的筛选与比较，现介绍几种防霉剂：

1. BCM(苯咪唑氨基甲酸甲酯)：是最近几年才研究成功，并提供试用的新农药，把它作为工业防霉剂尚是新的尝试。

BCM的纯品毒性极低，LD₅₀大于5000毫克/公斤，用BCM脱色中性粉末试验，尚未发现中毒死亡现象。熔点179℃，分解温度301℃，酸溶性，其盐酸盐结晶于微酸性可以溶解。

BCM对于一些霉菌有强烈的抑制作用，在营养平板中抑制霉菌生长的剂量见下表：

从表中可以看到BCM的抑菌能力较酚类优越得多，而与醋酸苯汞相当。由此可见，BCM是低毒、高效的化合物。一年多来BCM经在漆布、铜版纸、蜡纸、浆料面塑料材料等方面的试用，效果良好。可以取代或部分取代汞、酚类防霉剂。

BCM抑制细菌与酵母能力较差，因此，在需防腐的许多场合(如浆料等含水量较大的制品)，单一使用BCM尚感不足，需与其它防腐药物配合使用。

2. 灭茵丹(N-三氯甲硫基-酞酰亚胺)：毒性低，能溶于二硫化碳、四氯化碳等溶剂。对霉菌和细菌都有一定的抑制能力。但耐热性较差。

3. “噻唑酮”(5,6-二氯苯并噻唑酮)：毒性也较低，溶于酒精。国外多半用于皮革与电讯材料的防霉。其抗霉力尚好，但不及BCM，而抑制细菌生长的能力比BCM好。

4. 纹枯利(N-3,5-二氯苯基丁二酰亚胺)：熔点

BCM、灭菌丹等的抑菌能力及其毒性比较

防霉剂种类(单位 ppm)	BCM	噻唑酮	灭菌丹	水杨酰 苯胺	醋酸 苯汞	苯酚	乙-萘酚
黑曲霉 (<i>Aspergillus. niger</i>)	1.0	80	110	60	0.8	700	70
黄曲霉 (<i>Asp. flavus</i>)	1.5	100	110	70	0.8	1100	100
杂色曲霉 (<i>Asp. versicolor</i>)	0.4	80	100	60	1.0	700	70
桔青霉 (<i>Penicillium citrinum</i>)	0.2	80	100	60	1.0	700	80
拟青霉 (<i>Paecilomyces</i> sp.)	1.5	50	100	60	1.5	1100	80
蜡叶枝孢霉 (<i>Cladosporium herbarum</i>)	0.4	40	50	60	1.5	500	60
木霉 (<i>Trichoderma</i> sp.)	0.6	50	200	50	1.0	600	90
LD ₅₀ 毫克/公斤	>5000	500—600	1000	1100	45	、300—400	

137—139℃,水中溶解度小,溶于丙酮、环己烷等溶剂中。毒性较低 LD₅₀ 1000 毫克/公斤左右,酸性较稳定,碱性易分解。其单独使用稳定性欠佳,与 BCM 适量相混合对多种霉菌有良好抑制作用,可用于皮革及纺织品的防霉。

5. 水杨酰苯胺: 常用于油漆、电讯材料防霉,毒性低,溶于酒精,但抗霉能力不强,用量较大,一般为1—2%。

6. “新洁尔灭”(溴代十二烷基二甲基苄基胺): 用于医药器械的消毒,其防霉力稍差,对多种细菌有杀灭作用。由于其作用机制是使菌体蛋白凝固变性,因此对于含有蛋白质丰富的工业材料与制品不适于使用。

7. “溴化铵”(溴代十六烷基三甲基胺): 白色固体,溶于水与酒精,对一些细菌有一定抑制能力,当用量 2—4% 时也能抑制多种霉菌的生长。

8. 苯甲酸钠(俗称安息香酸钠): 水溶性,毒性低,常用于食品防腐。它对霉菌的生长抑制能力较差,而对细菌的生长有一定的抑制能力。

9. 对羟基苯甲酸酯类(又称“尼泊金”): 常用者有对羟基苯甲酸乙酯、对羟基苯甲酸丙酯与对羟基苯甲酸丁酯,其中丁酯为最好,都是白色结晶或结晶性粉末。毒性很低,使用也较安全。对菌类有较广泛的抑制作用,效果比水杨酸、苯甲酸为强。

10. 维生素 K₁(2-甲基-1,4-萘醌亚硫酸钠): 用于医药,国外有用于防霉的报道。毒性低,水溶性,水溶液无色,但放置日久会因氧化而变棕红色。抗霉能力不强,但对细菌有较好的抑制作用。

11. 山梨酸: 无色针状结晶或白色结晶性粉末,对光热稳定,但在空气中长期放置会氧化着色。毒性低 LD₅₀ 2500 毫克/公斤,水中溶解度较小,丙酮、乙醇等溶剂中溶解度较大。在较广的 pH 范围内对菌类有抑制作用,但中性与碱性环境中效果较差。国外多半用于食品防腐,一般用量为 0.1%。

12. 脱氢醋酸: 无色或浅黄色结晶性粉末,无臭无味,冷水中溶解度较小,而在钠盐水中溶解度较大,能

溶于多种有机溶剂中,对热稳定,在酸性或微酸性条件下,对酵母、细菌、霉菌都有广泛的抑制作用,毒性低。

13. 过氧乙酸: 与新洁尔灭是一类的消毒药,易与水、有机溶剂相混,其 0.002% 的用量便对多种病菌有杀灭作用。适用于医疗器械、公共场所的消毒。

几种工业制品的防霉方法

工业材料与制品种类繁多,所用防霉剂在品种、用量、使用方法等方面也各有所差异。根据几年来试用的情况,将几种工业制品应用防霉剂的方法介绍如下:

(一) 铜版纸

铜版纸过去是使用醋酸苯汞作防霉剂,不但毒性大,产品抗霉性能也不稳定,每年都有霉变现象。试用结果表明,当使用 BCM 0.125% 时,不但无毒性,产品防霉力更优于原来产品。

(二) 漆布

上海生产的漆布,过去使用高氯化汞作防霉剂,毒性大,操作不安全,产品抗霉力也差。现在采用在漆料中加 BCM 0.5% 或水杨酰苯胺 1.0—1.5%,这样不仅使用方便,而且产品抗霉力也较强。

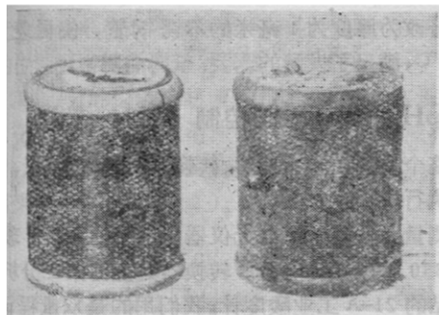
(三) 蜡线

各种蜡线是缝纫衣服的必需品,过去制作蜡线的浆料中只用甲醛作短暂的防腐,所以产品年年均有霉变现象,经二年来的实践表明采用 BCM 0.1%,抗霉力良好(见图)。

(四) 皮革及皮件制品

1. 猪皮革

猪皮革的防霉历来采用乙-萘酚、对硝基酚等酚类制剂,不但毒性大,抗霉力也不理想,产品常常很快发生霉变。近年来,试用 BCM 与灭菌丹或 BCM 与纹枯利



木蕊线团加防霉剂 0.1% BCM 的防霉效果

左: 新工艺 右: 老工艺

的混合制剂后,无味、无毒、防霉力强,操作也方便。

2. 皮件制品

由于皮革防霉能力较差,所以制成的皮件(皮箱、皮夹等),常常霉变。对于这类皮张经防霉剂 BCM 或 BCM 与灭菌丹混合制剂处理后,恒温恒湿培养结果表明抗霉力良好。

(五) 工艺美术品

面塑是我国传统艺术之一。面塑的材料是由面粉、糯米粉、食盐等原料组成,过去用醋酸苯汞作防霉剂,但由于常需加热处理,汞剂不但毒性大,而且不稳定,

工艺制品常常霉变。现采用脱色结晶 BCM、安息香酸钠及新洁尔灭等制剂后,质量稳定,抗霉能力也较强。此外,制作“绢花”的浆料中添加适量的上述药剂也有较强的抗霉能力。

讨 论

一个理想的防霉剂当然要求毒性低、效力高、使用方便,成本低、来源广。目前较为理想的防霉剂还不多,BCM 作为工业防霉剂也是新的尝试,在一些方面的使用效果,还有待于今后在生产实践中考验。

以往的防霉剂,一般是水不能溶解的,在使用时,往往借助于溶剂的溶解。在不便于应用某种溶剂时,防霉剂颗粒的大小、在工业制品中的分散程度及粘附量是必须考虑的。

水不溶解的防霉剂不论是“杀死”孢子或抑制住孢子的萌发。都必须和侵入材料或制品中的霉菌孢子相接触。因此对一些水不溶性化合物尽量粉碎成粉末状以使其均匀地分散于制品之中,以提高防霉效果。

由于防霉剂在实际应用中会受到其它一些因素的影响,往往实验室得出的抑菌效果要比生产实际中高得多,所以需要通过生产实践来选择较好的防霉剂。