



抗菌不锈钢对新冠病毒 的作用研究

杨柯，研究员

中国科学院金属研究所，沈阳



不锈钢

- ◆ 不锈钢是具有耐蚀性能的特殊钢铁结构材料
- ◆ 奥氏体、铁素体、马氏体、双相等多种类型
- ◆ 在有腐蚀的工业环境中大量使用
- ◆ 在日常用品中得到广泛应用（不生锈）
- ◆ 我国的年需求量超过3000万吨

抗菌不锈钢

- ◆ 抗菌不锈钢是一类结构/功能一体化新材料，既可以像普通不锈钢作为结构材料使用，并具有装饰和美化功能，同时赋予了强大的抗菌功能。
- ◆ **Cu**离子具有强烈的杀菌作用，**Cu**还是钢中重要的合金化元素。在现有不锈钢中适量加入**Cu**是发展抗菌不锈钢的基本技术思路。
- ◆ 中科院金属所从本世纪初起，相继开发出奥氏体（**304-Cu**、）、铁素体（**430-Cu**）、马氏体（**420-Cu**）、双相不锈钢（**2205-Cu**）等多种结构类型含铜抗菌不锈钢，申报并授权多项国家发明专利，完成工业化试生产，开发出多种抗菌不锈钢产品。
- ◆ 抗菌不锈钢新材料的市场应用前景极为广阔，抗菌不锈钢产品极具市场卖点。

科技日报
SCIENCE AND TECHNOLOGY DAILY
2005年12月31日 星期六
http://www.stdaily.com

2005, 科技日报新看点

● 2005年12月31日 星期六
● 2005年12月31日 星期六
● 2005年12月31日 星期六

科学时报
2003年12月31日 星期三

我国“探测一号”卫星

● 科学视点

抗菌不锈钢研制成功

近日,由中国科学院金属所杨柯研究员领导的课题组研制开发的一种兼具结构、耐蚀和抗菌功能于一体的新材料——抗菌不锈钢,通过了沈阳市科技局组织的科技成果鉴定。专家认为,抗菌不锈钢的研发成功,填补了国内空白,达到了同类材料国际先进水平。

目前,该课题组已研制出铁素体和奥氏体两种类型抗菌不锈钢,并在大连特钢公司进行了扩大试验,研制出多种规格、材质的抗菌不锈钢薄板、管材、铸件和焊接件。经权威单位检测,抗菌不锈钢对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌的杀灭率在99%以上,对其它细菌如白念珠菌、枯草杆菌等也有显著的杀灭作用,显示了优良的“清洁性”和抗菌持久性。国家药品和生物制品检验所的检测表明,抗菌不锈钢在毒性和人体安全性方面完全符合国际同类产品标准。在赋予抗菌特性的同时,材料的力学、耐蚀、冷热加工、焊接等性能与原有不锈钢相当。

抗菌不锈钢的研制成功,为抗菌制品发展提供了广阔空间,抗菌不锈钢的发展潜力巨大,市场前景广阔。目前,已有国内多家抗菌不锈钢企业表示有意承接、开展抗菌不锈钢生产,争取早日使该项成果转化为商品。

2003年全国科技经费投入统计公报显示 我国科技经费投入继续快速增长

像一般不锈钢那样具备作为构件的装饰和美化作用,还有抗菌、杀菌的自清洁作用
抗菌钢:期待走进寻常百姓家

中国科学院金属研究所杨柯研究员领导的课题组研制开发的一种兼具结构、耐蚀和抗菌功能于一体的新材料——抗菌不锈钢,通过了沈阳市科技局组织的科技成果鉴定。专家认为,抗菌不锈钢的研发成功,填补了国内空白,达到了同类材料国际先进水平。



细菌与不锈钢接触后的培养情况,左:对照不锈钢,中:铁素体抗菌不锈钢,右:奥氏体抗菌不锈钢

中科院“抗菌不锈钢”刷新纪录

兼具结构材料和抗菌功能材料双重特点

高科技创新
2004年1月11日 星期日

前沿直击

本报讯 (记者刘艳芳)近日,中国科学院金属研究所研制开发的一种兼具结构、耐蚀和抗菌功能于一体的新型材料——抗菌不锈钢,通过了沈阳市科技局组织的科技成果鉴定。专家认为,抗菌不锈钢的研发成功,填补了国内空白,达到了同类材料国际先进水平。

据介绍,现有的抗菌材料可分为天然抗菌材料、有机抗菌材料和无机抗菌材料三大类。天然抗菌材料是提取动植物具有抗菌功能的成分,效果不够理想;有机抗菌材料是指各种除菌剂、杀菌剂等,缺点是在水和空气中易流失、易分解,缺乏广谱抗菌性且对人体有害;无机抗菌材料具有广谱抗菌性、耐水、耐酸碱、不老化、不产生抗药性,抗菌能力持久等优点,但此类产品一般为非金属材料,如抗菌塑料、抗菌陶瓷、抗菌皮革、抗菌涂料等,在耐蚀、耐热、强度和硬度等方面有明显的缺陷,在许多情况下无法使用,唯金属类其他一些重要防菌的领域,特别是无法满足食品工业、药品生产、餐具用具、医疗器械以及公共场所设施等对防菌抗菌材料的要求。

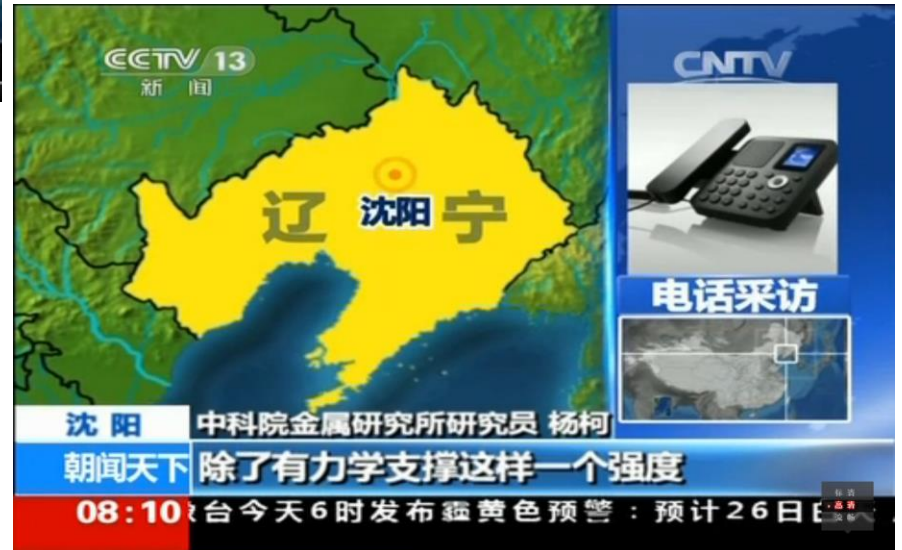
由中科院金属研究所杨柯研究员领导的课题组研制出的铁素体和奥氏体两种类型抗菌不锈钢,目前已在大连特钢公司进行了扩大试验,研制出多种规格的抗菌不锈钢薄板、管材、铸件和焊接件。经权威单位检测,抗菌不锈钢对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌的杀灭率在99%以上,对其它细菌如白念珠菌、枯草杆菌等也有显著的杀灭作用,显示了优良的广谱抗菌性和抗菌持久性。国家药品和生物制品检验所的检测表明,抗菌不锈钢在毒性和人体安全性方面完全符合国际同类产品标准。在赋予抗菌特性的同时,材料的力学、耐蚀、冷热加工、焊接等性能与原有不锈钢相当。这一材料材料科学和材料化学交叉发展的新型材料,可应用于各种日常生活用品、易受感染的地方和公共场所的各种设施,是啤酒、奶类、制药等企业的设备管道、罐头的最佳材料,同时也是高档装饰材料。

据杨柯介绍,抗菌不锈钢产品在国内仍是空白,2002年10月底在北京举行的全国首届抗菌产品交易会和2003年9月在广州举行的国际抗菌产品展览会上,100多家国内外参展商无一提供抗菌不锈钢产品。目前只有日本新制株式会社公司在开发这类材料并已取得了进展,进而申报了若干专利。而在国内及其他国家,还从没有有关的研究报导。据悉,国内的很多药厂、医疗器械公司、食品加工机械及厨房用具等都对抗菌材料的开发和应用表示出浓厚的兴趣。杨柯认为,抗菌不锈钢具备产业化和应用的技术基础。目前,该课题组正在积极寻求支持进行中试,争取早日使该项成果转化为商品。

金属所开发的抗菌不锈钢的杀菌效果图及相关新闻报道



中央电视台新闻报道研发成功医用抗菌金属



抗菌不锈钢的抗菌特性

广谱抗菌性
(G-: 革兰氏
阴性菌)

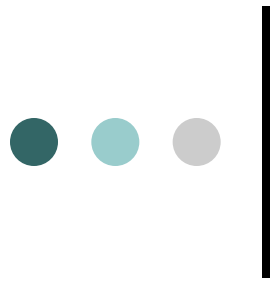
	试验菌株	奥氏体	铁素体
G-	大肠杆菌	99.9%	99.9%
	铜绿假单胞菌	99.7%	99.9%
	短小芽孢杆菌	92.7%	98.2%
	鼠伤寒沙门氏菌	96.3%	91.5%
	乙酸钙不动杆菌	88.0%	72.2%

广谱抗菌性
(G⁺: 革兰
氏阳性菌)

试验菌株	奥氏体	铁素体
金黄色葡萄球菌	99.9%	99.9%
藤黄八叠球菌	99.9%	99.9%
枯草芽孢杆菌	84.6%	85.9%
粪肠球菌	92.0%	72.0%

广谱抗菌性

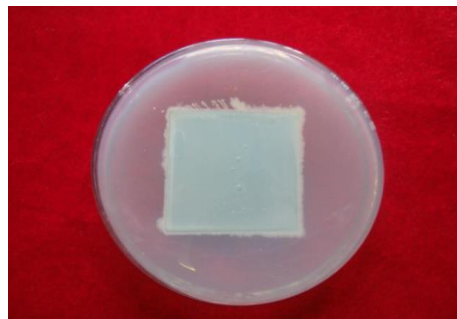
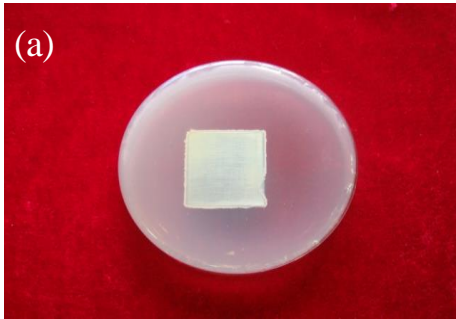
试验菌株		奥氏体	铁素体
真菌	白色念珠菌	93.1%	97.0%
	酿酒酵母	85.1%	99.9%



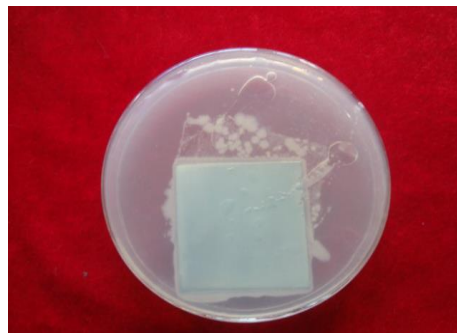
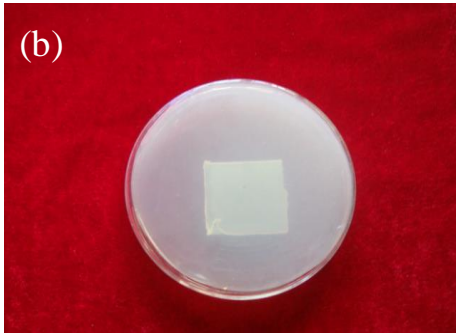
304-Cu

304

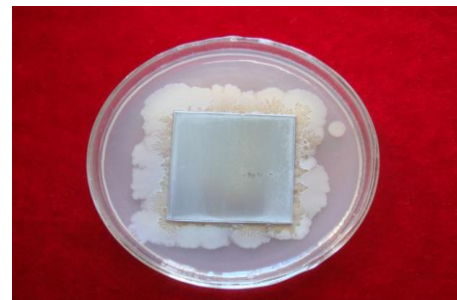
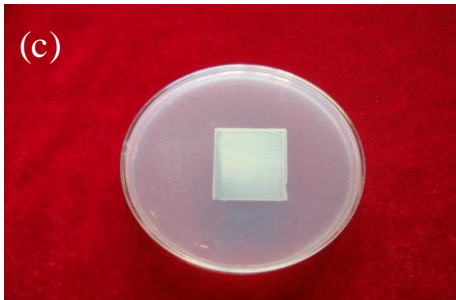
a



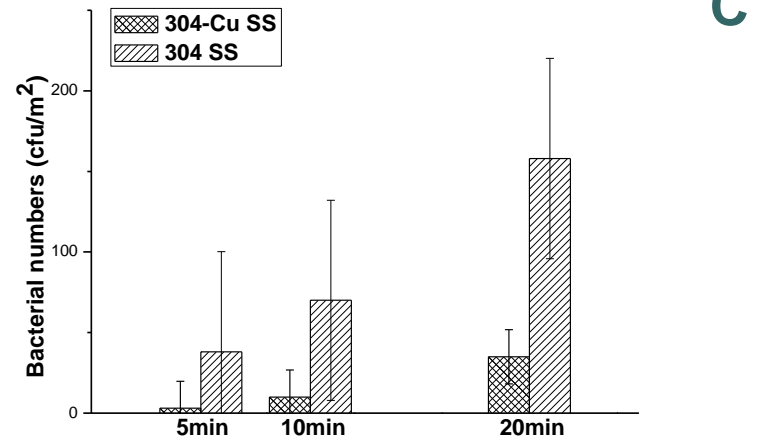
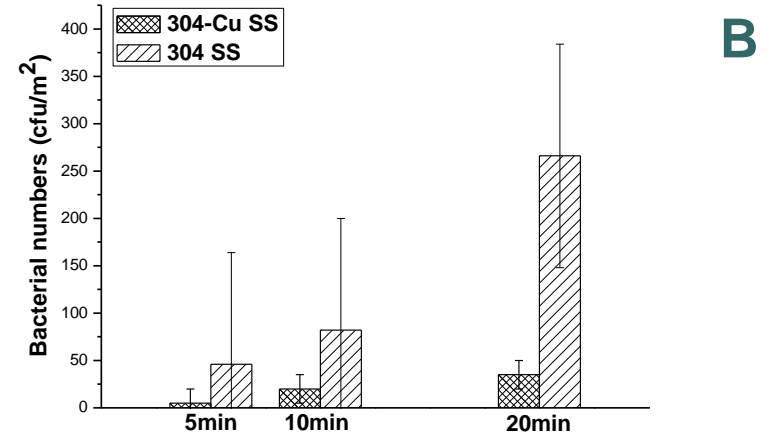
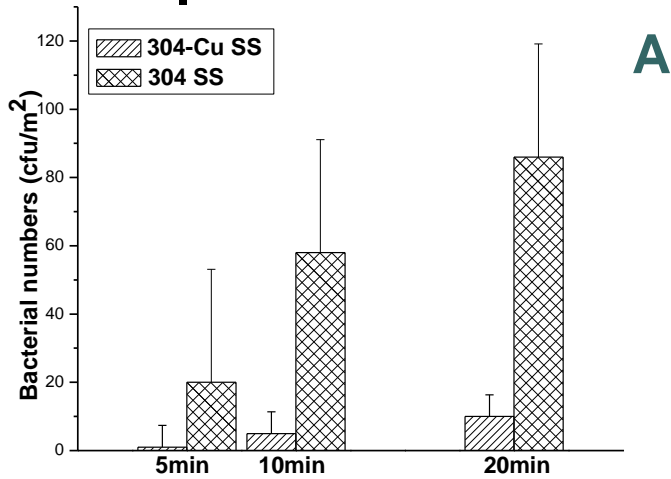
b



c

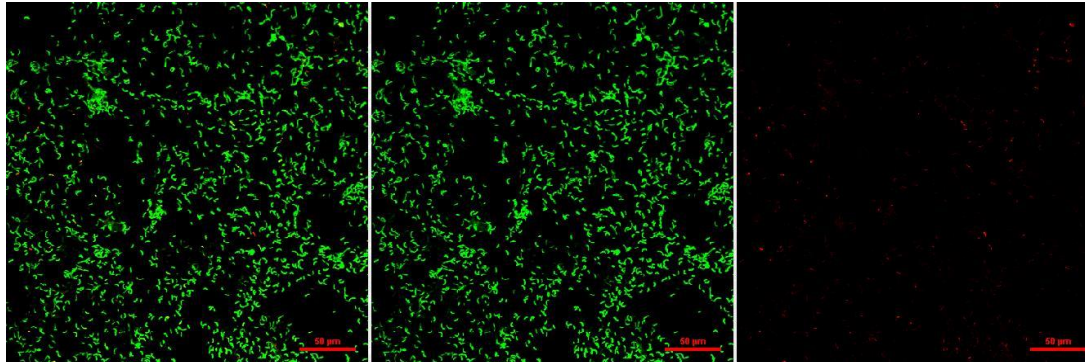


304-Cu和304不锈钢经湿布擦拭后在角落中放置不同时间的培养照片，（a）3h；（b）6h；（c）24h

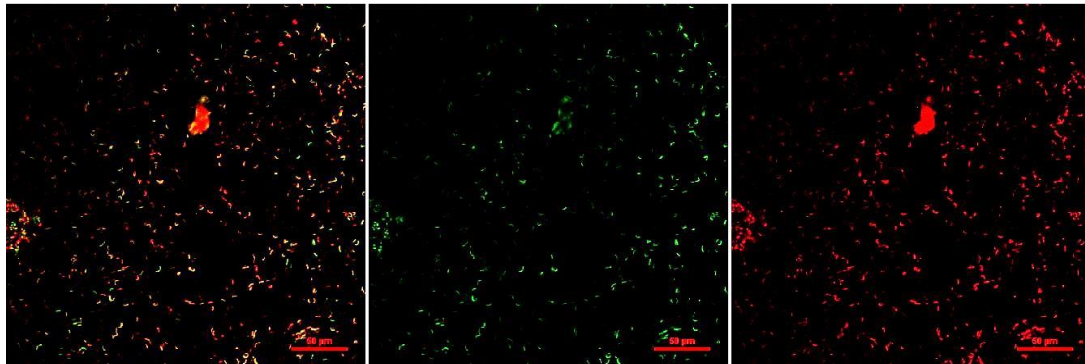


不锈钢与潮湿空气 (A)、污浊空气 (B) 和干燥空气 (C) 接触后的细菌计数

A



B



1

2

3

与自来水接触72h后，CLSM观察材料表面活/死细胞染色结果，（A）304不锈钢；（B）304-Cu不锈钢；1-活/死细胞染色，2-活细胞染色，3-死细胞染色。

新鲜熟米饭

插入抗菌不锈钢（左）和普通
不锈钢（右）筷子



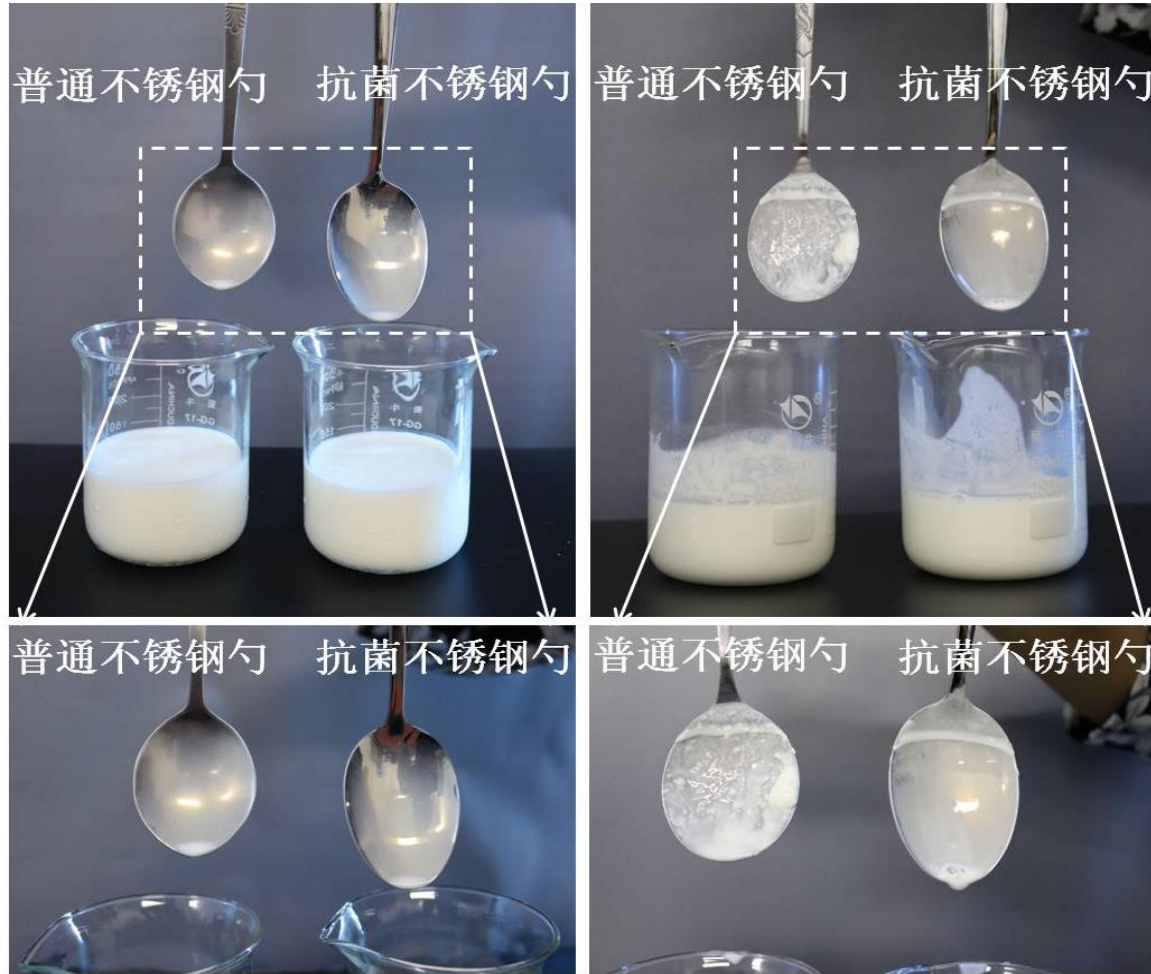
抽入不锈钢筷子48h后

430-Cu



22

2013/07/22



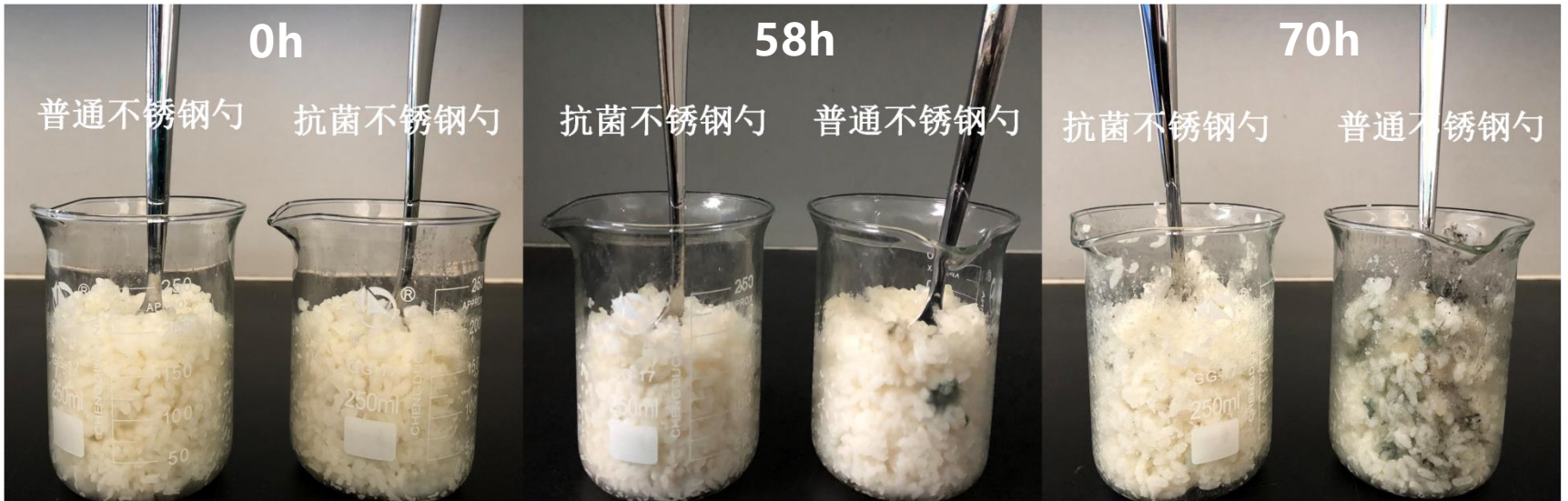
实验前（0小时）

实验后（18小时）

分别放有普通不锈钢和抗菌不锈钢勺的牛奶随时间的变化情况

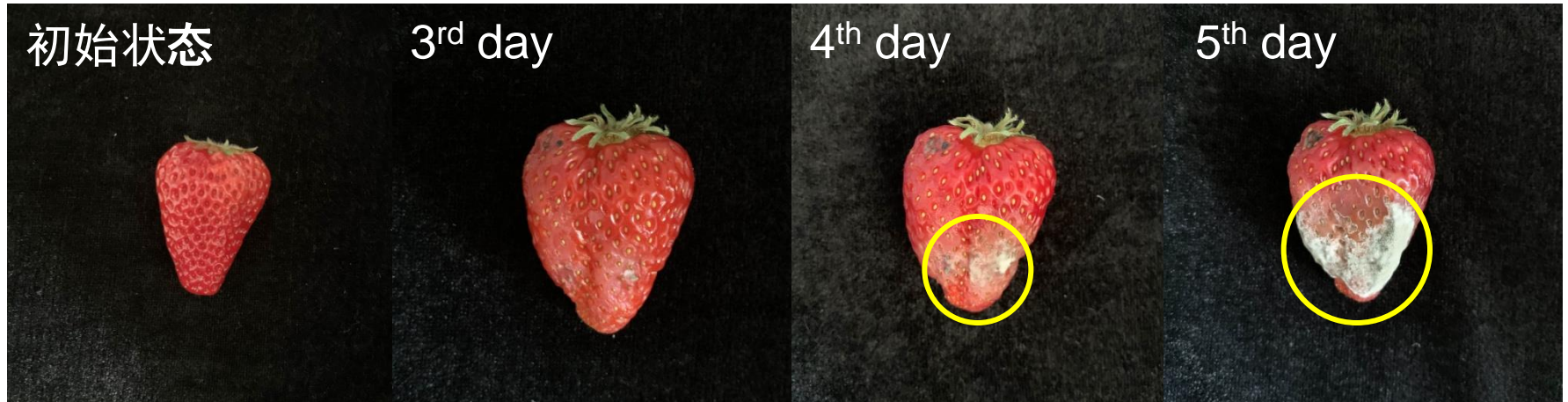


米饭品质	抗菌不锈钢	普通不锈钢
0h	米白色，颗粒清晰	米白色，颗粒清晰
58h	颜色略发黄	黏度增加，霉斑产生
70h	个别霉斑，轻微腐味	颗粒黏腻，大量霉斑，腐味严重

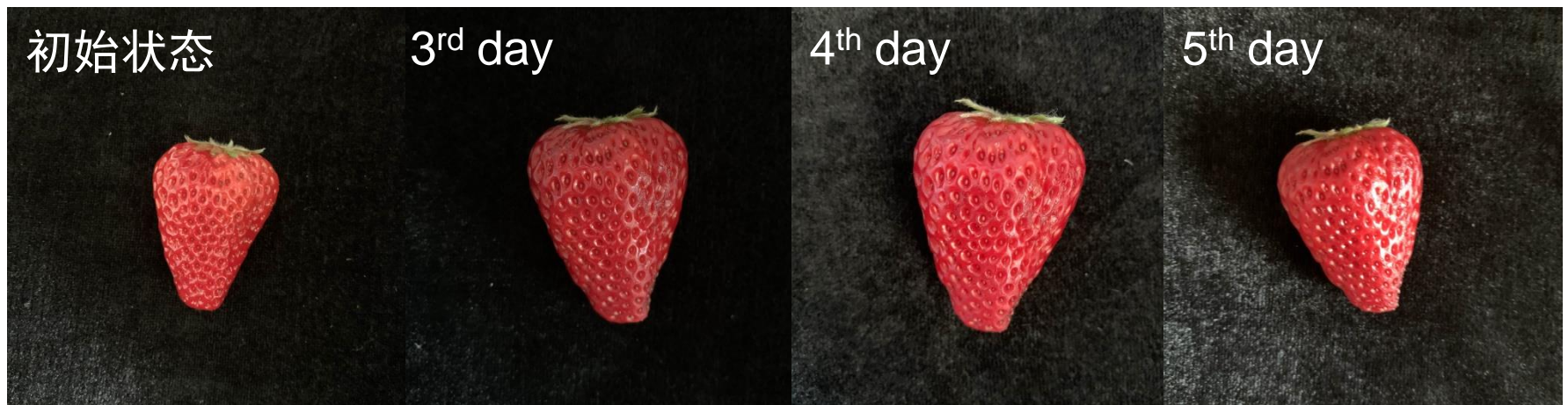


分别放有普通不锈钢和抗菌不锈钢勺的熟米饭随时间的变化情况

新鲜草莓分别放置于304不锈钢和304-Cu不锈钢餐盘中



304不锈钢餐盘



304-Cu不锈钢餐盘

新鲜桔子分别放置于304不锈钢和304-Cu不锈钢餐盘中

初始状态



5th day



304不锈钢餐盘

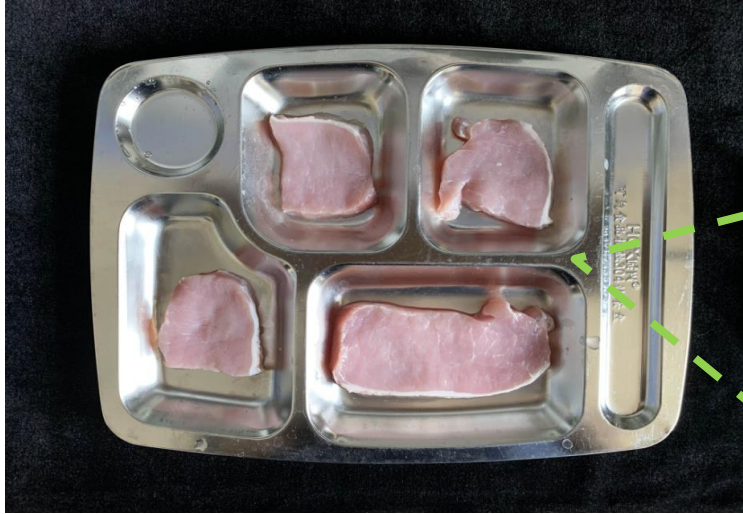
初始状态



5th day



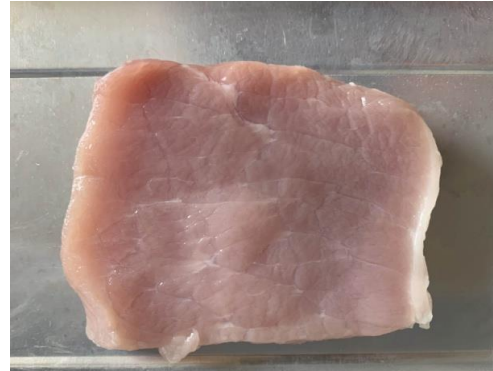
304-Cu不锈钢餐盘



304不锈钢



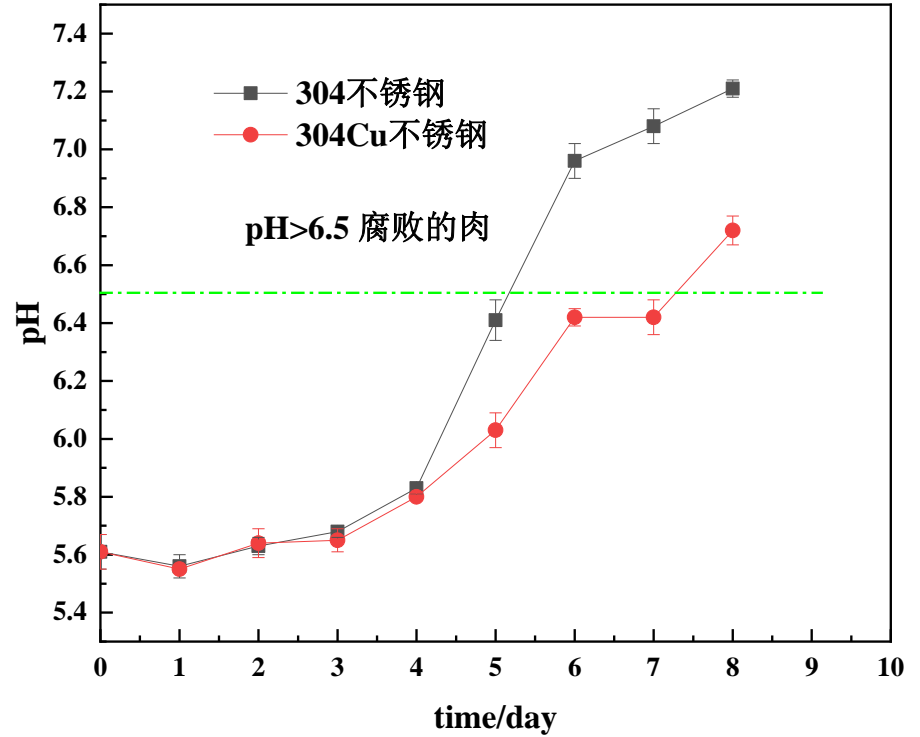
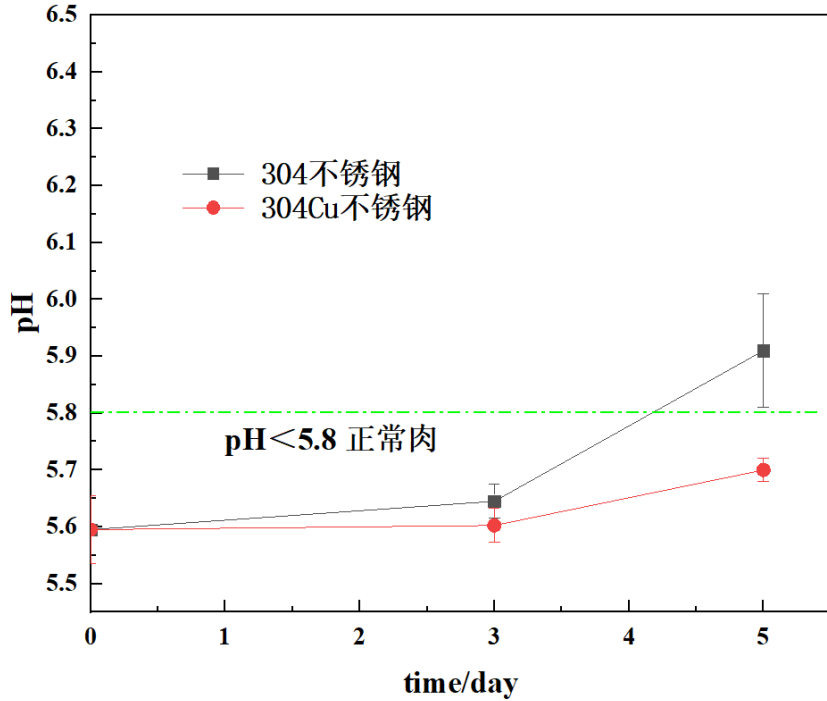
304-Cu不锈钢



- 肉粉色
- 光滑
- 有弹性

冷鲜肉

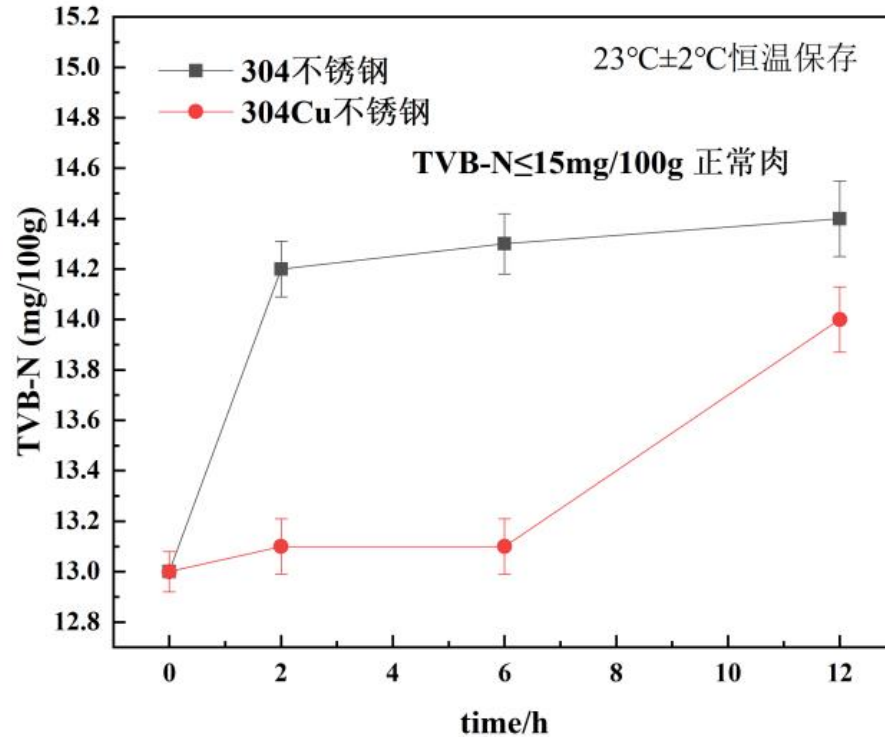
依照GB 5009.237-2016
测定冷鲜肉的pH值



原料肉	pH
正常肉	5.3~5.8
尚可使用的猪肉	5.8~6.2
腐败的肉	> 6.5

抗菌不锈钢在一定程度上延长了猪肉的保鲜时长

挥发性盐基氮测试



将鲜肉放置在23°C ± 2°C恒温箱中，实验时间设定为2h、6h和12h，挥发性盐基氮的结果显示出差异性。

抗菌不锈钢在一定程度上延长了猪肉的保鲜时长

抗菌不锈钢的抗菌持久性

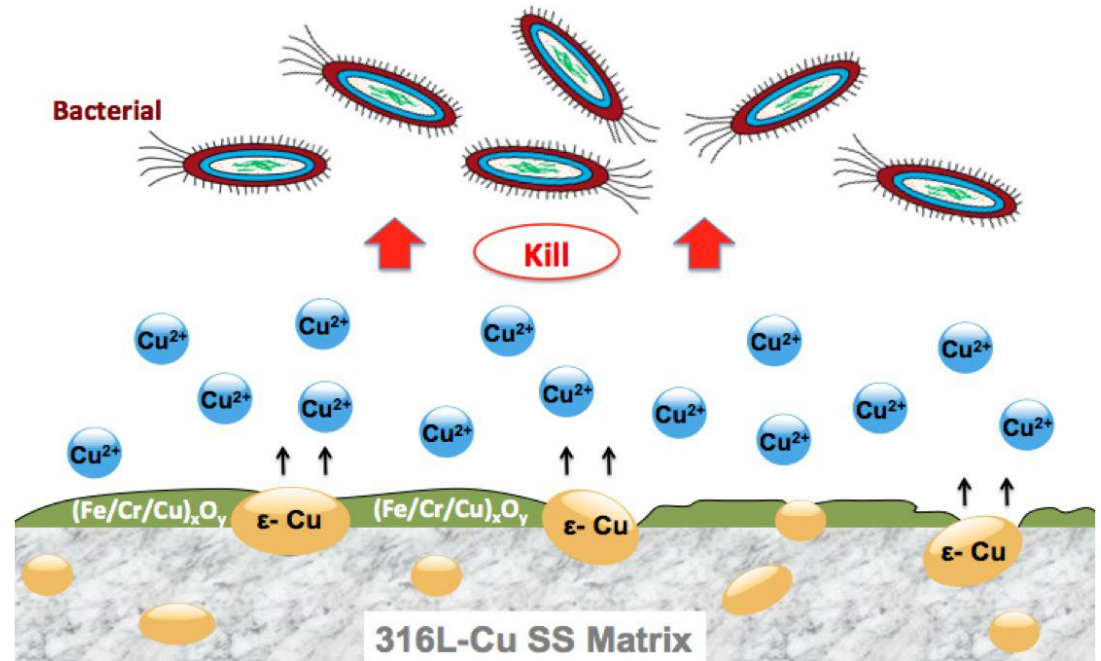
- ◆ 抗菌不锈钢表面用**400#**砂纸反复摩擦后（**500**次），其抗菌性能没有任何衰减。这是由于抗菌析出相均匀弥散地分布在不锈钢基体内，所以表面虽经反复摩擦，新生表面上的抗菌相仍能保证抗菌不锈钢优良的抗菌性能
- ◆ 将抗菌不锈钢样品在水中长时间浸泡后（**7**个月），其抗菌性能并未受到影响
- ◆ 抗菌不锈钢在**0-40℃**范围内的杀菌性能不随时间发生任何变化

抗菌不锈钢的生物安全性

检验项目	标准规定	检验结果
急性全身毒性试验	无急性全身毒性	符合规定
皮内刺激试验	应无皮内刺激反应	符合规定
皮肤致敏试验	应无皮肤致敏反应	符合规定
细胞毒性试验	应不大于1级	0—1级
溶血试验	溶血率应不大于5%	0.1%

抗菌不锈钢的杀菌机理初探

含铜抗菌不锈钢的 Cu离子释放机制

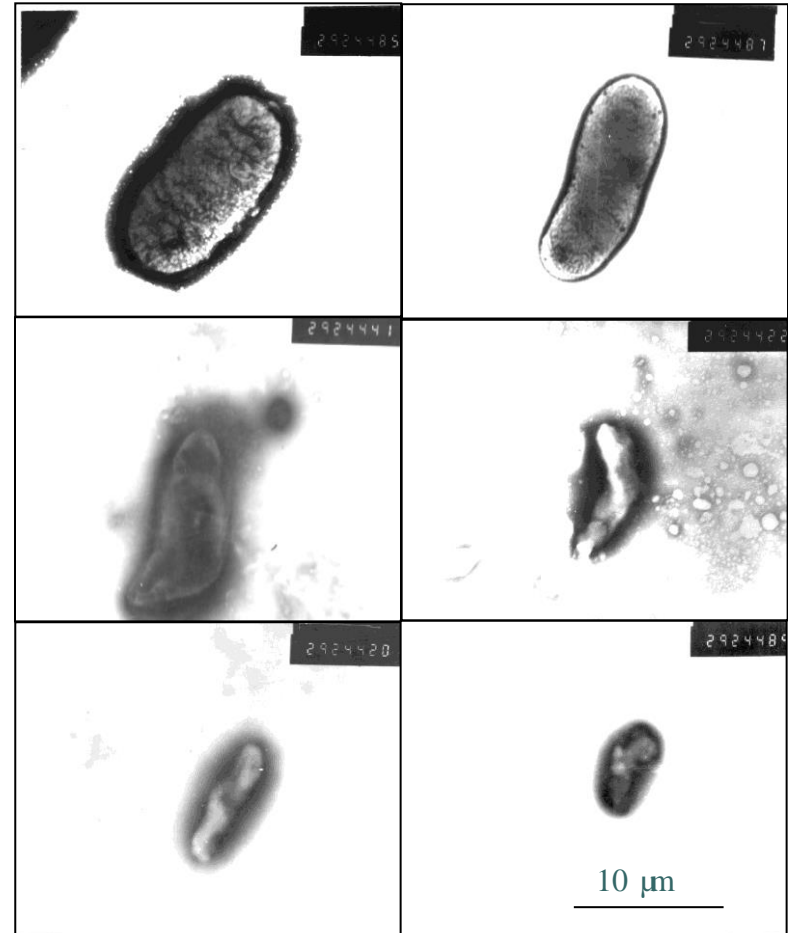


含铜不锈钢表面形成 $(\text{Fe/Cr/Cu})_x\text{O}_y$ 混合型氧化物钝化膜。由于含铜不锈钢中析出的富Cu相促进了其周围C与Cr的偏聚进而形成 Cr_{23}C_6 化合物，影响了不锈钢钝化膜的致密性，从而使其周围失去了钝化膜的保护。裸露出的富Cu相与周围腐蚀性介质发生一系列化学反应，微量和持续地释放出Cu离子，发挥出抗菌作用。

生物透射电镜观察

抗菌不锈钢对大肠杆菌作用不同时间后的透射电镜观察

(左上: 与对照不锈钢作用16h, 其它与抗菌不锈钢作用8、10、12、14、16h)



抗菌不锈钢灭活流感病毒检测

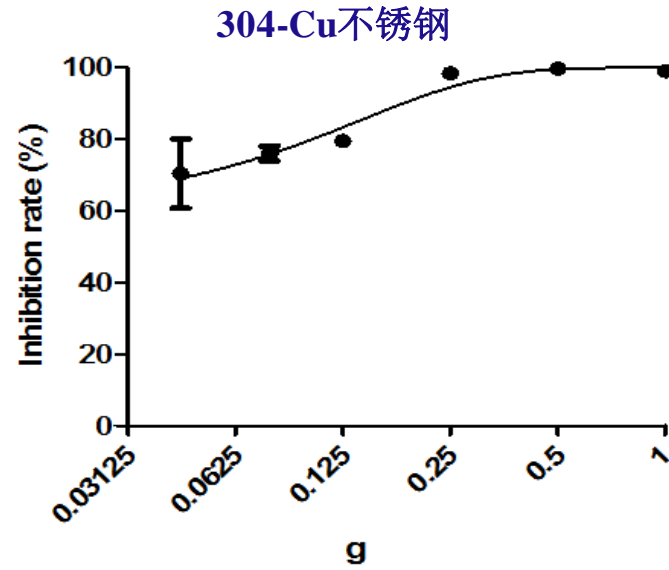
- 病毒株：甲型流感病毒（H1N1），包膜病毒，由本实验室扩增保存
- 细胞模型：狗肾细胞系MDCK，传代保存
- 培养条件：DMEM+10%胎牛血清，37°C，5% CO₂
- 检测样品：200目抗菌不锈钢粉

中科院武汉病毒所检测结果

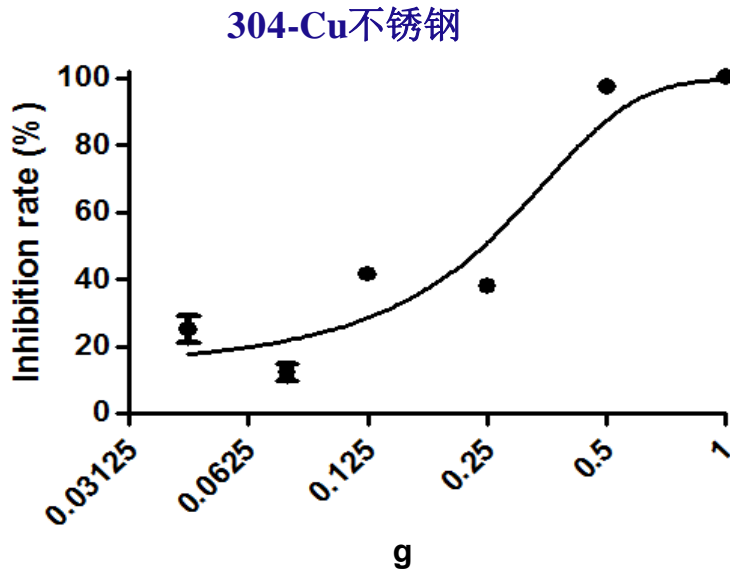
设空白对照孔（正常细胞），病毒对照孔（未处理病毒孔）

抑制率（%）=100 - [（样品孔-空白对照） / （病毒对照-空白对照）] × 100%

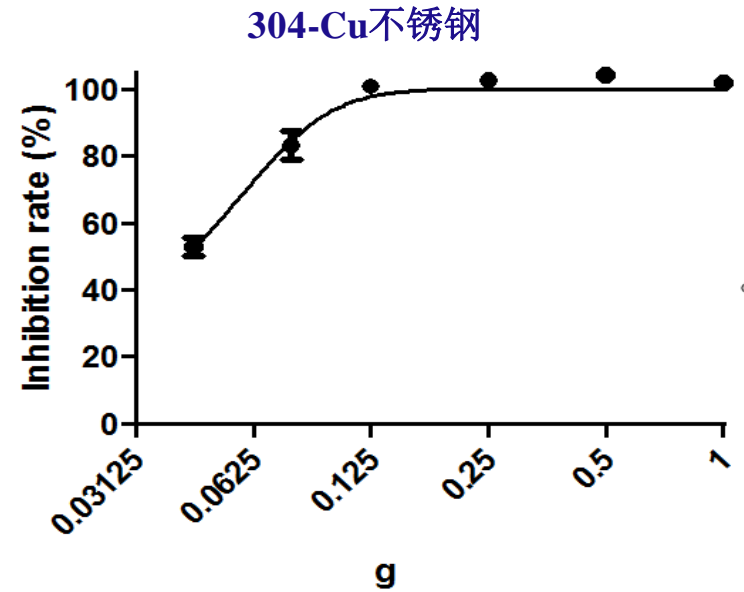
抗菌不锈钢对包膜病毒流感病毒和HSV-2病毒具有很好的灭活效果，对无包膜病毒EV71病毒、AdV3病毒无明显灭活效果。



抗菌不锈钢干粉震荡混匀对流感病毒的抑制作用



抗菌不锈钢干粉温和混匀对流感病毒的抑制作用



浸湿的抗菌不锈钢震荡混匀对流感病毒的抑制作用

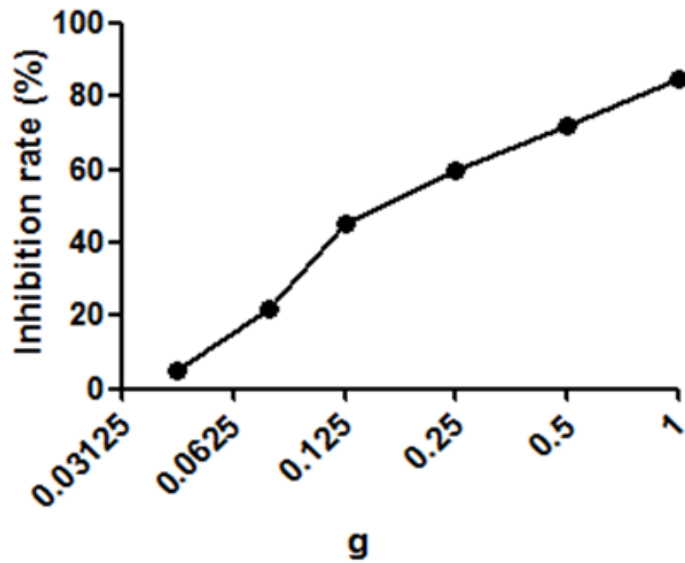
抗菌不锈钢灭活2型单纯疱疹病毒检测

- 病毒株：单纯疱疹病毒2型（HSV-2），包膜病毒，由实验室扩增保存
- 细胞模型：Vero细胞，传代保存
- 培养条件：DMEM+10%胎牛血清，37°C，5% CO₂
- 检测样品：200目抗菌不锈钢粉

设空白对照孔（正常细胞），病毒对照孔（未处理病毒孔）

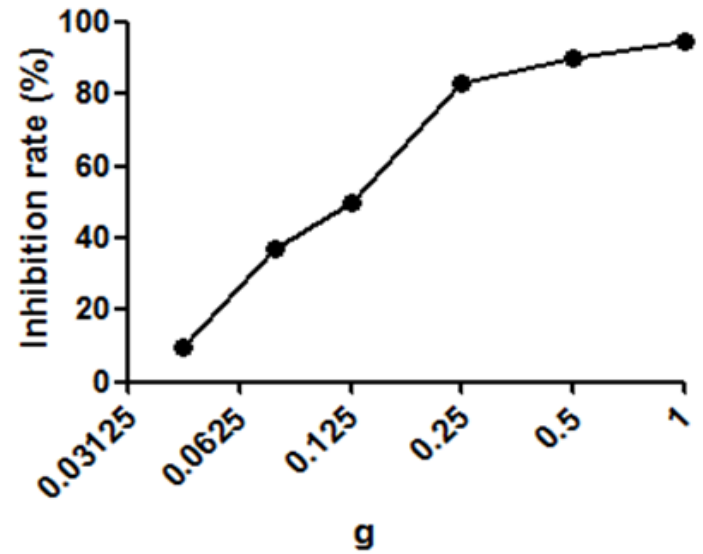
抑制率（%）=100 - [（样品孔-空白对照） / （病毒对照-空白对照）] × 100%

304-Cu不锈钢



抗菌不锈钢干粉对HSV-2病毒的抑制作用

304-Cu不锈钢



浸湿抗菌不锈钢对HSV-2病毒的抑制作用

铜离子灭活病毒研究

Journal of Hazardous Materials 235–236 (2012) 265–270

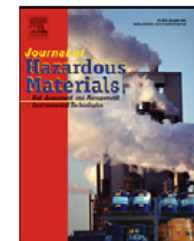


ELSEVIER

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Hazardous Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jhazmat



Highly efficient antiviral and antibacterial activities of solid-state cuprous compounds

Kayano Sunada^a, Masafumi Minoshima^b, Kazuhito Hashimoto^{a,b,*}

^a Research Institute of Advanced Science and Technology, The University of Tokyo 4-6-1, Komaba, Meguro-Ku, Tokyo 153-8904, Japan

^b Department of Applied Chemistry, School of Engineering, The University of Tokyo 7-3-1 Hongo, Bunkyo-Ku, Tokyo 113-8656, Japan

H I G H L I G H T S

- ▶ Solid-state cuprous compounds have highly efficient antiviral activities.
- ▶ In contrast, silver and cupric compounds show lower activities.
- ▶ Direct contact with the surface of solid-state cuprous compounds mainly results in the inactivation of viruses.

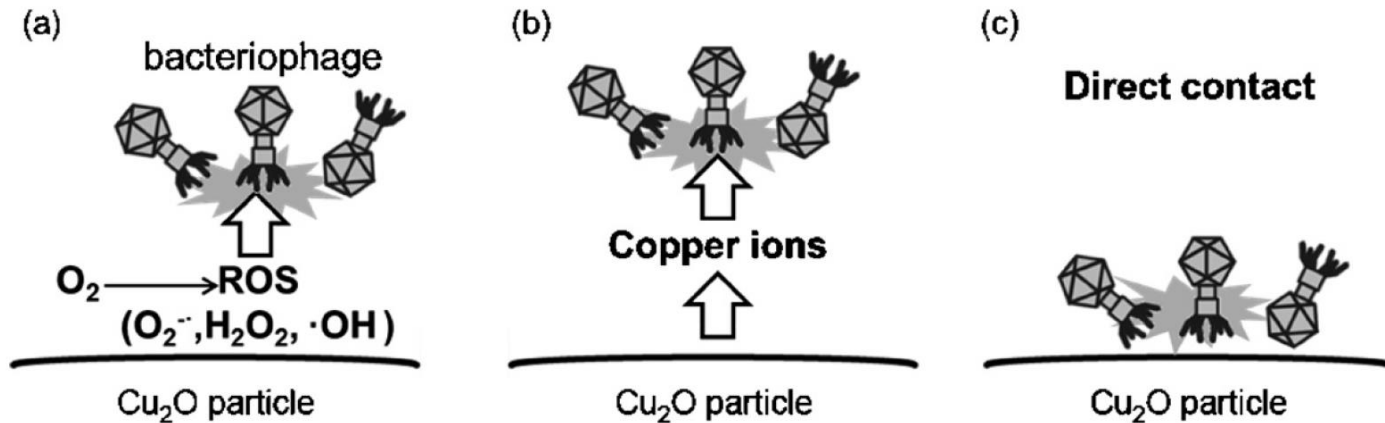
用病毒滴度 ($\text{Log}_{10}(\text{N}/\text{N}_0)$) 降低程度来评价抗病毒活性, 下表为对比一价铜化合物、二价铜化合物和银及其化合物对病毒的杀灭作用结果

Cuprous compounds		Cupric compounds		Silver compounds	
Cu_2O	-5.8	CuO	-0.012	Ag	-0.69
Cu_2S	-4.6	CuS	-0.59	Ag_2S	-0.26
CuCl	-6.6	CuCl_2	-0.25	AgI	-0.25
CuI	-6.0				

Effect on oxygen

抗病毒效果显著

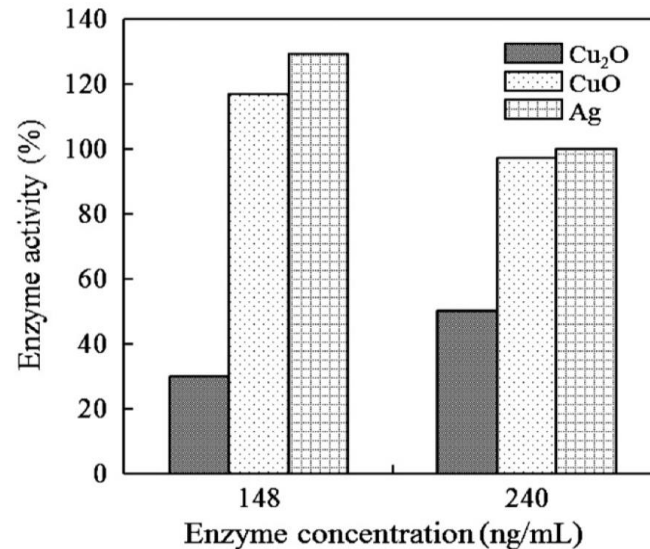
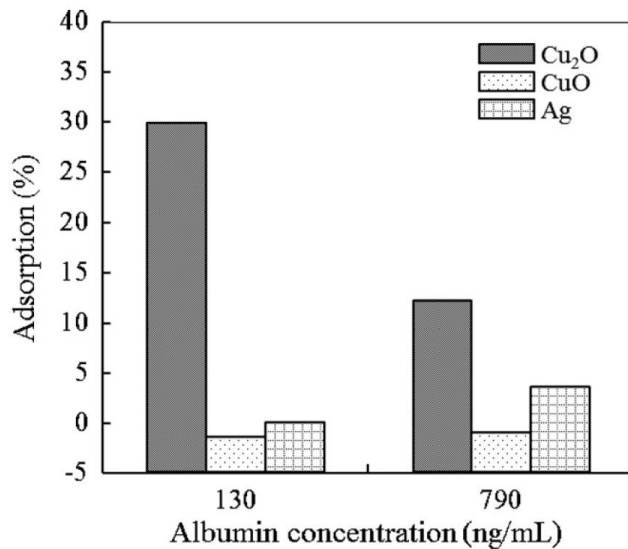
从三个方面研究了一价铜离子的抗病毒机制



- 活性氧（ROS）是由氧气与活性自由基作用形成，用 N_2 代替 O_2 并没有降低 Cu_2O 的抗病毒活性，因此ROS不是 Cu_2O 的抗病毒机制所在。
- 铜离子在 Cu_2O 浸泡过程中会溶出进入浸提液，过滤后的浸提液的抗病毒作用大幅减低，说明铜离子不是 Cu_2O 抗病毒机制的主要因素。
- 采用遮挡、包覆的方法阻隔病毒与 Cu_2O 直接接触，包覆的 Cu_2O 的抗病毒活性大幅降低，因此 Cu_2O 的抗病毒机制是直接接触。

从两个方面研究直接接触抗病毒机制

由于多数病毒外包膜有蛋白组成，通过对比Cu₂O、CuO和Ag三种材料表面吸附白蛋白情况，以及对碱性磷酸酶活力的影响，来研究抗病毒机制

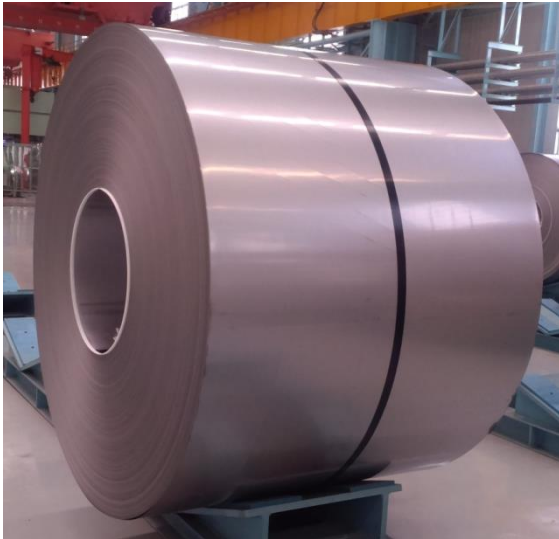


- Cu₂O表面吸附白蛋白的能力远高于CuO和Ag，说明其表面更容易吸附病毒，为抗病毒提供条件。
- Cu₂O对碱性磷酸酶的破坏能力远高于CuO和Ag，说明其更容易破坏病毒结构，实现抗病毒作用。

美国康宁（Corning）公司开发的含铜玻璃
粉末的抗病毒检测结果

Viruses	Reduction (%)	Complete inactivation(Y/N)
Feline calicivirus	>99.9	Yes
Adenovirus 5	>99.9	Yes
Influenza A subtype H1N1	>99.9	No
Influenza A subtype H3N2	>99	Yes
Rhinovirus	>99	Yes
Coxsackievirus	>90	Yes
Rotavirus	>99	Yes

抗菌不锈钢的产业化



中国科学院理化技术研究所抗菌材料检测中心

报告编号: LHK-1404-22-111 共 1 页 第 1 页

样品名称: 抗菌不锈钢	检测类别: 委托检测
样品编号: LHK-1404-22	委托单位: 山西太钢不锈钢股份有限公司
样品数量: 10	详细地址: 山西太原太钢技术中心; 030003
规格型号: 2.46mm	商 标: /
出 厂 号: /	收检日期: 2014-04-21
制造厂商: 山西太钢不锈钢股份有限公司	检测日期: 2014-04-21~2014-04-25
	检测项目: 抗菌活性值、抗菌率

样品说明: 送检样品为抗菌不锈钢, 对照样品为标准 PE。按标准规定将送检样和对照样均裁制成 50mm×50mm 大小。

检测依据: JB Z 2801.2010 《抗菌制品抗菌性能的检测与评价》

检测菌种: 大肠杆菌 (*Escherichia coli*) ATCC 25922
金黄色葡萄球菌 (*Staphylococcus aureus*) ATCC 6538

项目	大肠杆菌			金黄色葡萄球菌		
	平均菌数 (CFU/cm ²)	抗菌活 性值(R)	抗菌率 (%)	平均菌数 (CFU/cm ²)	抗菌活 性值(R)	抗菌率 (%)
样品 0 时间	9.4×10 ⁷	9.1×10 ⁷	—	2.0×10 ⁸	3.4×10 ⁷	—
对照样	—	—	—	—	—	—
送检样	—	9.1×10 ⁴	1.0	90	2.1×10 ⁷	1.2

注意事项:

1. 报告为“检测专用章”无效。
2. 报告无主检、审核、检测人签字无效。
3. 未经检测中心同意盖章, 不得复制报告 (含文复制和补)。
4. 委托检测只针对送检样品负责。
5. 中检院保留所有权利, 签字日期自之日起一个月内在本检测中心提出, 逾期来电请注明报告编号。
6. 检测报告中“*”号项内容委托方提供, 本中心不负责确认。

检 测 人: 高 岩
审 核 人: 李 华 江
批 准 人: 李 华 江 (授权签字人) 2014 中检院印



40吨/炉的304-Cu抗菌不锈钢

160吨/炉的304-Cu抗菌不锈钢

抗菌不锈钢的应用展望

应用领域广泛：

- ◆ 制造各种医疗器械。与现有不锈钢医疗器械相比，它自身的抗菌特性使其更能够满足无菌的要求，减少需要经常和反复消毒处理的麻烦，保证器械在常规条件下的无菌状态。
- ◆ 制造医疗单位使用的各种设施，如卫浴器具、餐饮器具、工作台面、洗涤设施等，以及病患人员出入场所的各种设施，如门把手、扶手、送饭车等，以有效防止病菌传播和交叉感染。

- ◆ 制造各种制药机械和容器，以保证药品制作中的清洁环境。
- ◆ 制造各种食品加工、贮存和运输设备，保证其无菌，防止“病从口入”。
- ◆ 制造净水处理等清洁度要求高的设备。
- ◆ 制造各种公共场所用品，如商场及公共汽车上的扶手、公共食堂的炊具餐具、旅店宾馆中的电梯及卫生洗浴设施等，防止病菌的扩散传播。

抗菌不锈钢产品展示台

厨房间

刀、铲、勺、不锈钢器具（蒸锅、豆浆机等）、垃圾桶、洗菜盆、水龙头、调料盒、油烟机、消毒碗柜、绞肉机等。



卫浴间

毛巾架、水龙头、浴缸及扶手、地漏、卫生纸盒、洗衣机转筒等。



生活用品间

刀、叉、碗、筷、勺、餐盘（如五格或四格）、保温杯、饭盒、酒具、不锈钢餐车、餐巾盘等。



医疗间

病床、输液架、康复用扶手、手术器械（托盘、镊子等）、轮椅、简易坐便凳、拐杖、玻璃器械柜、药品柜、药架等。



公共设施间

果箱、健身器材、扶手（如地铁、公交、商场、医院凳）、商场、宾馆、写字楼等。



抗菌不锈钢产品开发



抗菌不锈钢日用品

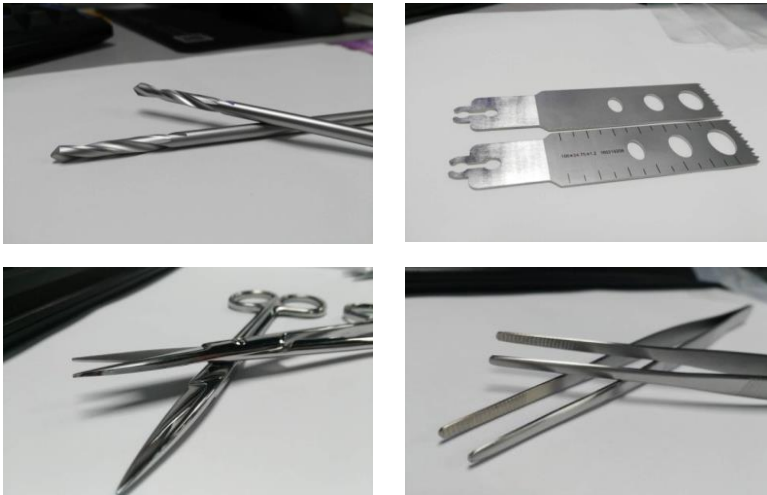
抗菌不锈钢医疗设施样板房



抗菌不锈钢医疗器械产品开发



抗菌不锈钢骨针



抗菌不锈钢普通外科手术器械



抗菌不锈钢吻合钉

抗菌不锈钢对新冠病毒作用研究

应用场合：

- ◆ 医院内各种不锈钢装备、设施、厨房、餐饮等。
- ◆ 日常生活中与人体接触密切的不锈钢用品。

对新冠病毒作用研究：

- ◆ 与普通不锈钢相比，新冠病毒在抗菌不锈钢表面上的存活时间是否明显降低？
- ◆ 抗菌不锈钢对新冠病毒是否具有一定的灭活作用？
- ◆ 抗菌不锈钢对新冠病毒作用的相关机制？

杨柯生物材料研究团队



谢谢并欢迎合作

