

非金属矿物载银抗菌材料的研究现状与发展趋势

梁凯^{1,2}, 唐丽永³, 王大伟¹

(1. 中南大学地学与环境工程学院, 湖南 长沙 410083; 2. 韶关学院环境工程系, 广东 韶关 512005; 3. 江苏大学材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013)

摘要 介绍了天然非金属矿物载银抗菌材料的研究现状, 评述了几种非金属矿物载银抗菌材料的抗菌性能及其发展趋势。

关键词 非金属矿物; 载银; 抗菌材料

中图分类号 :TB34 **文献标识码** :A **文章编号** :1000-6532(2006)06-0037-04

1 前 言

在自然界有许多物质本身就具有一定的杀菌和抑制微生物的功能, 如: 一些带有特定基团的有机化合物, 一些无机非金属材料及化合物、部分矿物和天然物质等。但目前的抗菌材料多指通过添加一定的抗菌物质(称为抗菌剂), 从而使其具有抑制或杀灭其表面细菌能力的一类新型功能材料, 如抗菌塑料、抗菌陶瓷、抗菌纤维等^[1]。

抗菌材料的核心技术是抗菌剂的研制和生产。迄今为止, 抗菌剂已经基本形成了无机抗菌剂、有机抗菌剂、天然抗菌剂和高分子抗菌剂等四类。这四类抗菌剂中, 有机抗菌剂耐热性较差、易分解, 天然抗菌剂和高分子类抗菌剂耐热性差、加工困难, 而无机抗菌剂因具有耐热性好、抗菌谱广、有效期长等特点, 已成为目前应用和研究最为广泛的抗菌剂^[2]。

国外抗菌材料的研究始于 20 世纪 80 年代初, 日本是世界上抗菌材料研制和应用最为发达的国家。有资料报道, 以 2002 年为准, 如果日本使用的抗菌材料为 100, 则欧洲为 5, 美国为 1, 而我国仅为 1996 年日本的 0.1~1。在日本抗菌材料主要应用在家庭用品、家用电器、通讯、玩具、建筑材料、食品包装和其他一些领域^[3]。

我国抗菌材料的研究始于 20 世纪 90 年代初期, 但至 90 年代中期, 除了在涂料防腐等极少数领域有所应用外, 其他领域几乎全是空白。直到 90 年代后期, 中国科学院化学研究所工程塑料国家工程研究中心和海尔集团联合共同推出了系列抗菌材料, 并在海尔家电中得到全面的应用, 在市场上引起强烈的反响, 才极大地促进了我国抗菌材料行业的发展。近几年我国抗菌材料行业发展很快, 一大批企业和大专院校、科研机构密切合作, 在无机抗菌剂、有机抗菌剂、光催化型抗菌剂及抗菌材料的产业化和应用开发等各个领域都取得了飞速的发展^[4]。

无机抗菌剂是利用银、铜、锌、钛、汞、铅等金属及其离子的杀菌或抑菌能力制得的一类抗菌剂。在这些金属离子中由于汞、铅等金属及其化合物的毒性较强, 不适合作为普通场合的抗菌剂使用, 而铜类化合物往往带有较深的颜色, 也限制了其作为抗菌剂使用的范围。在所有的金属离子中银离子无毒无色, 而且其最低抑菌浓度最小, 十分适合用于制备抗菌剂, 所以目前制备抗菌剂通常使用的是银离子及其化合物^[5]。由于许多天然产出的非金属矿物材料都是负载抗菌金属离子的理想载体, 同时我国非金属矿资源丰富, 价格低廉。因此, 载银非金属矿物的抗菌材料引起了广泛的关注^[6-17]。

收稿日期 2005-08-10; 改回日期 2006-03-02

基金项目 广东省科技计划项目(2004B16001201)

作者简介 梁凯(1968-)男, 在读博士研究生, 研究方向为环境矿物学与工程。

2 非金属矿物载银抗菌材料的研究现状

当前所研制的无机抗菌材料多为人工合成的非金属矿物,如实际应用中的银-沸石抗菌剂通常是以人工合成的 4A 沸石为载体,虽然它们具有纯度高、粒度细、白度高及离子交换容量大等特点,但成本较高,限制了它们的应用范围。本文所指的载银非金属矿物抗菌剂是指天然的非金属矿物。

2.1 载银沸石抗菌材料

天然沸石是一族具有架状结构的多孔性含水铝硅酸盐矿物的总称。沸石的三维骨架结构中有连续的空洞通道和比较均匀的孔径,因而具有大的比表面积和离子交换容量,而且热稳定性好。因此,以沸石为载体的无机抗菌剂是目前最常用的抗菌剂之一。由于载银沸石无机抗菌剂粒径小,粒径分布窄,在制品中分布均匀,析出速率平缓,抗菌性能好,持续时间长,较其他离子有更好的抗菌效果,因而在银、铜、锌等抗菌金属离子中,以载银沸石抗菌材料研究最早,且较为成熟。

1984 年日本品川燃料公司首次成功研制出载银沸石抗菌剂,随着应用市场的不断扩大,沸石抗菌剂从单一的载银发展到载铜、载锌或载银铜、铜锌、银铜锌等复合金属离子,但抗菌效果以载银沸石抗菌剂最佳。对一般微生物,载银抗菌剂的最低浓度(MIC)小于 250mg/kg;对酵母类微生物的 MIC 为 250~500mg/kg;对霉菌类微生物的 MIC 为 500mg/kg 左右。载银沸石抗菌剂具有很好的安全性,但目前部分载银沸石抗菌材料在储存和使用过程中有可能在光和环境作用下产生颜色的改变,这对于对颜色变化要求高的使用场合,应考虑载银沸石抗菌材料的颜色稳定性问题。

2.2 载银海泡石抗菌材料

海泡石是一种含水的多孔的镁硅酸盐粘土矿物。它是由硅氧四面体和按八面体配位的镁离子组成的,具有链状和层状的过渡型结构特征。四面体的顶层是连续的,每六个硅氧四面体顶角相反,因此形成由 2:1 的层状结构单元上下层相间排列的与键平行的孔道,水分子和可交换的大阳离子就位于其中^[18]。这种特殊的结构使海泡石与沸石、膨润土、吸附性硅胶等无机载体相比,表现出更大的比表面积、更好的吸附性、分散性和热稳定性。

近几年来,以海泡石为载体的抗菌、杀虫剂已成

为研究的热点^[10~13]。如刘晓洪等对海泡石载银抗菌剂的制备进行了研究,指出海泡石对 Ag^+ 吸附的最佳条件为:酸活性浓度 125mol,活化温度 90℃,活化时间 2h,离子吸附时间 6h。实验研究结果表明,海泡石载银抗菌剂对大肠杆菌、枯草芽孢杆菌、绿脓杆菌、沙门氏菌以及黑曲霉菌、金黄色葡萄菌和乙型肝炎病毒等均有杀灭和抑制效果。

2.3 载银坡缕石抗菌材料

坡缕石是一种层链状镁铝硅酸盐,在结构上存在着四面体层上活性氧的相间倒转造成八面体带的不连续,使平行纤维状晶体的延长方向存在沸石孔道结构。在结晶化学组成上广泛存在的异价类质同象置换现象及普遍存在晶格缺陷及晶体生长缺陷,可成为晶体表面能高聚集区中心和强吸附性,使坡缕石晶体有较强的金属离子可置换性^[19]。这些结构特征使坡缕石具有良好的吸附性能、大的比表面积和良好的分散性。因此,坡缕石在载银抗菌剂的研制上具有广阔的应用前景。

胡发社等人^[14]研究了影响酸活化坡缕石制作载银坡缕石抗菌剂载体的最主要因素以及制备载银坡缕石抗菌剂较为理想的实验参数。郑自立等公开了一项关于载银络合离子坡缕石型无机抗菌粉体的制备方法^[20],其制备的载银坡缕石抗菌剂因银是以氧化银形式存在,因而具有显著的抗菌持久性,在 800℃ 下加热 1h 不变色,并仍有明显的抗菌性能,与市场以沸石、活性白土或碳纤维为载体的无机抗菌剂相比,不仅性能好,而且成本低。也许受坡缕石矿产资源开发的限制,对载银坡缕石抗菌剂在抗菌性能及其在实际应用效果的研究尚少,还有待于进一步开展研究。

2.4 载银膨润土抗菌材料

膨润土属于 2:1 型层状硅酸盐,每个单位晶胞由两个硅氧四面体中间夹带一层铝氧八面体构成,二者之间靠共用氧原子连接,其中铝氧八面体上部分 Al^{3+} 被 Mg^{2+} 同晶置换,层内表面具有负电荷,过剩的负电荷通过层间吸附的阳离子来补偿。膨润土层间的可交换阳离子有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 等,它们很容易与有机或无机阳离子进行交换,并且有很大的离子交换容量,因此膨润土具有良好的离子交换性能,可作为载银抗菌剂的载体^[1]。

李博文等^[16]通过离子交换法制备了载银膨润土抗菌剂,并经过哈罗法测试了它的抗菌性能。实

验结果表明,载银膨润土对霉菌有抑制其生长发育的作用,在经过400℃热处理后,载银膨润土抗菌剂还表现出良好的抗菌性能,而且在静态水中,有良好的释缓效果。但是如果直接使用银化合物与膨润土进行交换制备抗菌剂,由于 Ag^+ 与膨润土层间的结合力较弱,很容易游离出来并被还原,使抗菌剂不能保持长久的抗菌性能,而且极易变色,影响外观。因此制备膨润土抗菌剂一般不直接采用金属盐类化合物,而采用金属络合物。日本的山田善市等就采用了银氨络离子、铜氨络离子制备载银膨润土抗菌剂,得到具有长效抗菌性能和良好颜色稳定性的载银膨润土抗菌剂,其耐热温度在250℃以上,抗菌性能良好。通过急性毒性、皮肤刺激试验等生物学评价,结果均呈阴性,符合有关要求^[1]。

2.5 载银累托石抗菌材料

累托石属于1:1型的规则层间粘土矿物,层间可交换的阳离子为 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} ,有较大的比表面积和较强的离子交换能力,耐高温,结构稳定。含90%的累托石外比表面积为 $69.2\text{m}^2/\text{g}$,内比表面积 $202.3\text{m}^2/\text{g}$,总比表面积 $271.5\text{m}^2/\text{g}$,因而具有很强的吸附性能,是制备抗菌材料理想的载体^[21]。

余海霞等人^[15]研究发现,以改性(钠化)的天然累托石为载体,采用离子交换与吸附方法制备的载银累托石抗菌材料,其抗菌性能在含银量达5%以上时,对大肠杆菌和霉菌均有理想的抑菌效果;且 Ag^+ 与累托石结合牢固,不易脱落,因而性能十分稳定。而且工艺简单,成本低,效果好,值得进一步研究和开发。

3 非金属矿物载银抗菌材料的应用和发展趋势

载银无机抗菌材料由于其良好的抗菌性能,已广泛应用于家电、建材、轻纺和交通等领域。在家电制品中,无机抗菌材料可用于冰箱内胆、洗衣机内桶、净水器、空调器和电脑的键盘、鼠标等;建筑材料中有石膏产品、陶瓷卫生洁具、墙面砖、抗菌砂、涂料和壁纸等;轻纺工业产品中有服装、卧具、窗帘、桌布、毛巾、运动鞋和各类运动器械;其他领域如交通工具的汽车门拉手、扶手方向套等,医疗用品的手套、器械等,食品包装膜、化妆品容器、电话机、塑料制品等等。载银无机抗菌剂具有耐热性好,抗菌谱广,有效抗菌期长,毒性低,不产生耐药性的优点,成

为各国抗菌材料研究关注的热点,在各个领域应用最广泛。但是,在国内以天然非金属矿为载体的银系抗菌材料的文献报道并不多,而且大部分文献中仅报道了非金属矿载银抗菌材料的制备,对于抗菌材料的抗菌性能与实际应用效果较鲜见。当前所研制及应用于市场的抗菌剂,其抗菌载体多为人工合成的非金属矿物,它们具有纯度高、粒度细、白度高及离子交换量强等特点,但成本高,推广应用受到限制^[10,17]。我国非金属矿物资源丰富,价格低廉,而且其特有的空洞结构和较强的离子交换能力,能牢固负载金属离子或与金属离子形成稳定的螯合物,并且以非金属矿物为载体的载银抗菌剂能解决银离子变色问题,控制离子释放速度,提高金属离子在材料中的分散性和相容性的问题。尤其是纳米技术的发展,非金属矿物的深加工引入纳米技术新概念后,载银纳米非金属矿物抗菌剂将引领无机抗菌材料的主流,对非金属矿物抗菌剂的研究和开发将起着巨大的推动作用,其应用也将更广泛更深入人类生产、生活的各个领域。

4 结 语

随着国内外对载银无机抗菌剂研究的深入,载银无机抗菌剂的种类和性能也在不断得到开发与提高,其应用范围也愈来愈广泛,市场也在日益增大。以非金属矿物为载体的抗菌材料的研究与开发虽然在我国起步较晚,进展缓慢,但随着科技的发展和人们生活水平的提高,抗菌产品的需求量将越来越大,非金属矿物天然具备的优越条件和性能,将使它们在载银抗菌材料的应用中占有重要的地位。

参考文献:

- [1]季君晖,史维明编著. 抗菌材料[M]. 北京:化学工业出版社,2003.
- [2]余秀丽. 无机抗菌剂的制备及应用[J]. 化工矿物与加工,2001(3):5~7.
- [3]川本隆一. 日本抗菌市场的发展以及抗菌相关标准制定[J]. 新材料产业,2002(3):26~30.
- [4]李毕忠. 国内外抗菌材料和应用技术的产业发展现状和面临的挑战[A]. 中国首届抗菌材料产业发展大会论文集[C]. 2001.
- [5]袁鹏,何宏平. 银系无机抗菌剂的研究进展[J]. 化工矿物与加工,2002(10):5~9.
- [6]冯晋阳,吴建峰,徐晓红. 沸石抗菌剂[J]. 陶瓷,2001(4):18~21.

煤层气开发利用现状与发展方向

朱志敏^{1,2}, 沈冰¹, 蒋刚²

(1. 中国地质科学院矿产综合利用研究所, 四川 成都 610041;
2. 中铁十三局第四工程公司, 黑龙江 哈尔滨 150008)

摘要: 为了进一步开发利用煤层气资源, 分析了国内外煤层气开发利用历史与现状。与美国相比, 中国煤层气开发利用比较落后, 中国煤层气基础工作应当首先进行煤层气地质特征研究, 进而找到适合中国煤层气地质条件的开发利用方法。

关键词: 煤层气; 能源; 勘探; 开发利用

中图分类号: P618.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6532(2006)06-0040-04

煤层气又称煤层甲烷(coalbed methane), 是与煤伴生、共生的天然气资源, 是一种潜在的储量巨大

- [7] 严建华, 冯乃谦, 瞿凡, 等. 载银天然沸石抗菌耐久性的研究[J]. 硅酸盐通报, 2002(3) : 7 ~ 10.
- [8] 侯文生, 魏丽乔, 戴晋明, 等. 载银沸石抗菌剂在塑料中的分散性研究[J]. 电子显微学报, 2003, 22(6) : 598 ~ 598.
- [9] 李殿超, 蒋引珊, 姚爱华, 张洪飞. 载银沸石的抗菌性能及热稳定性研究[J]. 非金属矿, 2003, 26(3) : 8 ~ 9.
- [10] 刘晓洪, 夏军, 金晓红. 海泡石载银抗菌剂的制备研究[J]. 武汉科技学院学报, 2003, 16(4) : 63 ~ 66.
- [11] 王长平, 李计元, 刘秀莲. 载 Ag 海泡石抗菌粉体的研制[J]. 天津城市建设学报, 2001, 7(4) : 237 ~ 239.
- [12] 李玉平, 卢军, 郑廷秀. 海泡石在杀虫建筑涂料研制中的应用[J]. 非金属矿, 2004, 27(1) : 22 ~ 24.
- [13] 贺卫卫, 李玉平, 卢军, 等. 以海泡石为释缓载体的杀虫涂料[J]. 中国涂料, 2004(5) : 20 ~ 24.
- [14] 胡发社, 程海丽, 扬飞华, 等. 坡缕石型载银抗菌剂的研制[J]. 现代化工, 2001, 21(6) : 35 ~ 37.
- [15] 余海霞, 张泽强, 谢恒星. 载银型抗菌累托石的制备及其性能[J]. 武汉科技学院学报, 2003, 25(1) : 46 ~ 48.
- [16] 李博文, 肖清华. 载银膨润土的抗菌性能研究[J]. 非金属矿, 2001, 24(5) : 17 ~ 18.
- [17] 田春燕, 张培萍, 李书法, 等. 非金属矿物在抗菌材料制备中的应用[J]. 2004, 23(2) : 201 ~ 204.
- [18] 张乃嫒. 粘土矿物研究方法[M]. 北京: 科学出版社, 1990.
- [19] 郑自立, 等. 中国坡缕石[M]. 北京: 地质出版社, 1997.
- [20] 郑自立, 胡发社, 程海丽, 等. 载银络合离子坡缕石型无机抗菌剂[P]. 中国专利, 0124957, 2002-04-24.
- [21] 韩丽, 彭勇, 侯书恩. 累托石的开发利用[J]. 矿产综合利用, 2003(4) : 20 ~ 23.

Present Situation of Research and Development Trends in the Nonmetallic Minerals Ag-Carrying Antibacterial Materials

LIANG Kai^{1,2}, TANG Li-yong³, WANG Da-wei¹

(1. Central South University, Changsha, Hunan, China;
2. Shaoguan College, Shaoguan, Guangdong, China;
3. Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu, China)

Abstract: The present situation of research on natural nonmetallic minerals Ag-carrying antibacterial materials was briefly introduced in this paper. The antibacterial ability of several Ag-carrying nonmetallic minerals, such as zeolite, sepiolite and paligorskite was reviewed. Their application and development trends were also discussed.

Key words: Nonmetallic minerals; Ag-carrying; Antibacterial materials