

含银无机抗菌材料的开发及应用^{*}

赵娣芳, 周杰, 刘宁

(合肥工业大学材料科学与工程学院, 合肥, 230009)

摘要:综述了国内外含银无机抗菌材料的开发及应用现状,分别介绍了载银离子型无机抗菌材料、含银光催化抗菌材料和纳米银抗菌材料的特性、抗菌机理及应用领域,并分析了含银抗菌材料的发展方向和趋势。

关键词:银;无机抗菌剂;抗菌机理;应用

中图分类号:TQ462+.14;TQ455.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0076(2005)03-0014-04

Development and Application of Inorganic Antibacterial Material Carrying Silver

ZHAO Di-fang, ZHOU Jie, LIU Ning

(Department of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei, Anhui Province 230009, China)

Abstract: This paper reviewed the current situation of the development and application of inorganic antibacterial material carrying silver. The properties, antibacterial mechanism and application fields of three type of inorganic antibacterial agent carrying silver cation, silver-bearing photocatalytic antibacterial material and nanosilver antibacterial material were introduced, and the trends of its development was analyzed.

Key words: silver; inorganic antibacterial agent; mechanism of antibacterial; application

自然界中,有不少金属离子具有杀灭、抑制病原体的作用,但其中大多数都是对人体有害的元素,如 Hg、Pb、Ni 和 Co 等,只有少数几种如 Ag、Cu、Zn 等对人体少或无毒副作用,其中又以银最为人们所关注^[1]。例如很早以前人们就知道用银器盛装羊奶能杀菌保鲜。银对各种致病菌均有较强的杀灭效果,只须在极少量的情况下(摩尔分数 10^{-6})即可杀死细菌^[2],因而得到广泛应用。近年来,日本、欧美等少数发达国家开发生产了多种含银抗菌材料,并已普遍应用于建筑、陶瓷、纺织、污水处理和医疗等各领域。我国在无机抗菌材料方面研究起步虽较晚,但近年已有较快发展,随着经济的发展和人民生活水平的提高,健康消费意识已逐渐深入人心,抗菌制品的应用市场前景越来越广阔^[3,4]。

1 抗菌机理

虽然人们几千年前就发现了银及银制品的灭菌性能,但真正了解其灭菌机理、全面系统地开展研究含银抗菌产品的工作还只是近几十年的事。关于银抗菌机理的研究结果并不成熟,目前主要有两种假说较为普遍接受。

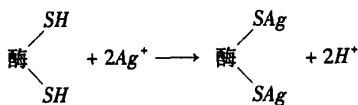
1.1 缓释接触反应说

含银抗菌材料中的银离子因化学性质活泼而保持相当高的活性并可从无机物载体中缓慢释放、游离至基体材料的表面,当与细菌接触时,即与细菌体内带负电的活性酶产生库仑引力而强烈吸附,并与

* 收稿日期:2005-03-19

作者简介:赵娣芳(1969-),女,博士研究生。

酶蛋白中的活性基团—SH、—NH₂等发生作用,使蛋白质凝固,从而可破坏细胞合成酶的活性,使细胞丧失分裂增殖的能力而死亡,细菌死亡后,银离子又会从细菌尸体中游离出来,再和其它细菌结合,因此可使抗菌材料具有抗菌性能的长效性^[5-7]。反应过程通常如下式表示:



1.2 活性氧催化反应说

抗菌材料中分布的微量银可激活空气或者水中的氧,产生羟基自由基及活性氧离子 O²⁻,活性氧离子 O²⁻有极强的化学活性,能与细菌及多种有机物发生氧化反应,如这些活性氧可以导致 DNA 链中的碱基之间的磷酸二酯键的断裂,引起 DNA 分子单股或双股断裂,破坏 DNA 双螺旋结构,从而破坏微生物细胞的 DNA 复制而紊乱细胞的代谢^[8]。起到抑制或杀灭细菌的作用。

2 含银无机抗菌材料的种类及特性

2.1 载银离子型无机抗菌材料

离子型无机抗菌材料即是指通过物理吸附或离子交换吸附作用等方法将银、铜、锌等抗菌金属离子负载于沸石、硅胶、羟基磷灰石、蒙脱石等硅酸盐或磷酸盐类多孔无机物的载体中并通过抗菌金属离子的缓释、抗菌而得到的一类抗菌材料。此类抗菌材料一般由于载体材料的稳定性、安全性、耐热性等优异性能而具有安全性高、耐热性好、有效期长、持续性好以及抗菌谱广等特点,因而可有效地应用于家用电器、建筑材料、陶瓷、涂料和纤维制品等人们日常接触的物品中^[9,10]。Nunzio^[11]等人采用熔盐离子交换技术制备了表面含银的生物活性玻璃,该材料具有良好的抗菌性能,且制备技术简单、成本低、效率高、加工周期短,通过调整工艺参数还可控制产品的表面结构和成分含量,使之达到所要求。

日本在无机抗菌剂的开发和应用方面居国际领先地位,1983年由品川燃料首先推出的无机抗菌剂 Zeomic 即以合成沸石为载体的、以银等金属离子为抗菌成分的银离子型无机抗菌剂。紧接着,石冢

硝子、东亚合成、锺纺和松下等也相继推出了含银离子型无机抗菌剂,目前这几大制造商均以其含银离子型无机抗菌剂为主导产品而占有了整个日本无机抗菌剂市场的 80% 以上。欧美以前一直以研制有机抗菌剂为主,但近年来一些跨国公司如 Ciba、Du-pont 等公司也推出了无机抗菌剂产品,美国 Sange group 公司生产的含银离子型无机抗菌剂 APACI-AER 具有不溶于水、不挥发、无毒、耐高温等性能,当与合成纤维、合成树脂、陶瓷等混合加热成型时,制品不变质、不发黄,耐热性高达 1 200℃,这是其它抗菌剂难以比拟的。这几年我国在含银无机抗菌剂的研发和应用方面发展势头良好,中国科学院化学研究所国家工程塑料工程中心研制的含银离子型抗菌剂不仅能够经受塑料加工过程中的高温高剪切条件,并且解决了国际上一直难以解决的银系抗菌剂色变问题。

2.2 含银光催化抗菌材料

半导体光催化材料在光特别是紫外光的照射下可产生电子(或空穴)的迁移,光生电子和空穴具有很强的氧化还原性,能够使细胞核被氧化(或还原)分解。光催化剂是光催化的源泉,科学家发现,少数半导体光催化剂具有自洁、灭菌、去污、除臭等功能。目前普遍认为 n 型半导体材料如 TiO₂、ZnO、CdO 等作光催化抗菌材料较为合适,其中锐钛矿结构的 TiO₂ 以其活性高、稳定性好且对人体无害的特性而引起人们的较多关注。

戴晋明^[9]等人的试验证明:银离子掺杂的纳米 TiO₂ 复合材料不需紫外光照射即具有较强的抗菌性能。其作用原理是由于该复合材料综合了纳米 TiO₂ 的微孔结构对细菌的吸附作用和银离子的抗菌作用。Ag⁺沉积到纳米 TiO₂ 表面,一方面降低了 TiO₂ 光生电子跃迁的禁带宽度,产生并强化电子-空穴对陷阱,从而促进了 TiO₂ 的光催化活性;另一方面使光催化抗菌材料不仅在紫外光照射时有较强的光催化抗菌性能,在室内自然光、日光灯甚至黑暗处的微光时也有较明显的光催化抗菌效果,这种抗菌材料可以应用到无灯光照射的暗仓或封闭层内的微光场合,不受光源的限制,因而可大大拓宽其应用领域。因含银光催化抗菌材料能够杀死多种细菌和有效降解污染物,其杀菌和降解产物为水和二氧化碳等无害物质。故此类新型抗菌材料可应用于污水

处理、空气净化、抗菌防臭、表面防污自洁和饮水处理等领域^[12,13]。

需要指出的是, TiO_2 本身并非抗菌材料, 在灭菌防污过程中, 它仅仅起到的是光催化作用, 而 Ag^+ 则同时具有抗菌作用和提高光催化活性的作用。

2.3 纳米银抗菌材料

纳米技术是 21 世纪最有前途的新兴技术。纳米粒子一般是指粒径在 1 ~ 100 nm 之间的粒子, 纳米材料由于其独特的微观结构而具有各项优异的性能, 纳米银具有很稳定的物理化学性能, 纳米银粒超细, 银原子趋向于粒子的外层, 当纳米银颗粒被镶嵌在不同的基质中时, 材料表现出与原来完全不同的电学和光学性能。近年来的研究与发展表明, 纳米银粒具有优异的抗菌活性。据报导, 美国公司生产的纳米银织物, 商品名 ACTICOAT, 其抗菌性能高于可溶性银离子, 将其用作控制烧伤、烫伤感染的药物效果十分良好。英国公司生产的 Colag8000 抗菌剂则是用比纳米银粒稍粗些的胶态银作抗菌成分, 用来治疗各类烧伤、各类致病菌引起的疾病效果颇佳。我国的郭立俊等^[14]利用化学还原法制备了纳米级胶态银, 并通过研究纳米银粒子与吸附质间的相互作用探讨了 Ag 纳米粒子表面的结构与性质, 结果表明, 纳米银粒子表面存在一定量的活性位, 银粒子主要通过这些活性位与外来吸附质发生相互作用。俄罗斯电化学研究所的专家研制出了含有纳米级银粒的涂料, 这种涂料涂在钢板上可以有效杀死附着在钢板表面的多种病菌, 在漆、颜料、珐琅等涂料中加入这种银粒, 便可获得杀菌的特性。

Neill^[15]等利用纳米银技术, 将纳米级银以医用无菌纱布为载体制作成抗感染敷料, 病人使用这种敷料后, 创面分泌物明显减少, 创面分泌物持续时间也明显缩短, 创面干燥迅速, 未发现全身及局部不良反应。研究结果证实: 这种敷料能够在 1 ~ 2 h 之内将一般细菌杀死, 不仅能明显减轻创面局部感染同时能改善创面局部的微循环, 从而间接地促进了创面愈合, 缩短愈合时间。

3 含银无机抗菌材料的发展方向

3.1 载体纳米化

载银离子型无机抗菌剂的载体对其使用性能的发挥具有至关重要的作用, 含银离子型无机抗菌剂

的载体一般均可用作增加基体材料强韧性、耐磨性等的辅料使用, 载体颗粒纳米化, 可一方面改善或改变其在基体中的分散性, 另一方面也可改善其与基体材料之间的相容性。载体纳米化还可以提高微粒的表面活性, 同时由于其较大的比表面积, 使其能够更好更多地吸附银离子, 从而可减少抗菌剂的添加量, 有效控制缓释速度, 达到降低产品成本、提高使用性能的目的^[16]。

3.2 载体的多样化

含银无机抗菌剂的载体种类越来越多, 随着现代科学技术的发展, 新材料不断涌现, 它们所表现出来的奇特物理、化学特性为人们设计新产品及传统产品的改造提供了新的机遇。预计在 21 世纪, 兼有抗菌和多种功能复合的材料将得到大力发展, 这些新材料多是以原来材料为载体, 外加如变价稀土元素、光催化剂、有机抗菌剂、辐射远红外线功能等添加剂来增效^[17], 提高材料及其制品的抗菌和生态健康等功能。

3.3 抗菌剂微结构的组装化

实践证明, 人们对抗菌剂的要求除了抗菌性能之外, 还要具备低毒性、耐热性、长效性、易分散性以及对外环境的清洁、净化、自洁等功能, 而无机抗菌功能材料正由原来主要用于食品和医疗方面, 向日常生活用品和建筑材料的无机抗菌、空气净化等生态健康功能方向发展。那么就要求将具备各种不同性能的材料在微观尺度上形成自组装体系, 使其形成一个复杂的协同作用的整体才能确保各项功能的实现^[18,19]。经组装的抗菌材料可以获得多功能、高性能和低成本的优点, 因此将会成为抗菌产品另一个重要的发展方向。

参考文献:

- [1] Ayben Top, Semra ülkü. Silver, zinc, and copper exchange in a Na-clinoptilolite and resulting effect on antibacterial activity[J]. Applied Clay Science, 2004, 27: 13-19.
- [2] 王德平, 黄文. 有源无机抗菌材料的研究进展[J]. 建筑材料学报, 2000, 3(1): 73-79.
- [3] 张文钰, 张羽天. APACIAER 抗菌剂及其相关产品[J]. 化工新型材料, 2000, 28(6): 20-22.
- [4] 李毕忠. 我国抗菌母粒的发展和应用现状[J]. 家电科技, 2003, (1): 36-37.
- [5] 陆春华, 倪亚茹, 许仲梓, 等. 无机抗菌材料及其抗菌机

- 理[J]. 南京工业大学学报, 2003, 25(1): 107 - 110.
- [6] 魏秋华. 抗菌剂的研究进展[J]. 中国消毒学杂志, 2003, 20(1): 31 - 35.
- [7] 王小健, 乔学亮, 陈建国. 无机抗菌剂的研究现状及发展趋势[J]. 陶瓷学报, 2003, 24(4): 239 - 244.
- [8] 季君晖, 史维明. 抗菌材料[M]. 北京: 化学工业出版社. 2003.
- [9] M. Rivera - Garza, M. T. Olguín, I. García - Sosa, et al. Silver supported on natural Mexican Zeolite as an antibacterial material[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2000, 39: 431 - 444.
- [10] Y. L. Wang, Y. Z. Wan, X. H. Dong, et al. Preparation and Characterization of anti - bacterial viscose - based activated carbon fiber supporting silver[J]. Carbon, 1998, 36(11): 1567 - 1571.
- [11] S. DiNunzio, C. Vitale Brovarone, S. Spriano, et al. Silver containing bioactive glasses prepared by molten salt ion - exchange[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24: 2935 - 2942.
- [12] 戴晋明, 魏丽乔, 许并社. 纳米 TiO_2 - Ag 复合材料抗菌机理及其在聚乙烯基体中分散性的研究[J]. 合成纤维, 2003, (5): 22 - 24.
- [13] 熊晓东, 凌玲. 银掺杂的 TiO_2 光催化纳米薄膜制备及农药降解性能[J]. 有色金属, 2002, (7): 204 - 206.
- [14] 郭立俊, 于娟娟, 李蕴才. PNBA 分子在银纳米粒子表面的吸附取向[J]. 科学通报, 2000, 45(6): 571 - 574.
- [15] 西川贵志. 环境中有害物质分解酸化添加自动无害化材料[J]. 工业材料, 2000, 48(6): 57 - 60.
- [16] Michael A. A. O. O'Neill, George J. Vine, Anthony E. beezler, et al. Antimicrobial properties of silver - containing wound dressing: a microcalorimetric study[J]. International journal of pharmaceutics, 2003, 263: 61 - 68.
- [17] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [18] Ying Yi, Yuting Wang, Hui Liu. Preparation of new crosslinked chitosan with crown ether and their adsorption for silver ion for antibacterial activities[J]. Carbohydrate-polymers. 2003, 53: 425 - 430.
- [19] H. hosono, yoshihiro. Silver Ion Selective Porous Lithium Titanium Phosphate Glass - ceramics Exchanger and Its Application to Bacteriostatic Materials. Mater. Res. Bul., 1994, 29(11): 1157 - 1162.

关于“全国矿产资源保护与利用研讨会”延期召开及征文的通知

根据我国国民经济发展对矿产资源的需要,为落实中央提出的全面、协调、可持续发展的科学发展观,推动矿业循环经济的发展,促进我国矿产资源有效保护与综合利用水平,《矿产保护与利用》杂志与中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所、国家非金属矿产资源综合利用工程技术研究中心、国家金属矿产资源综合利用工程技术研究中心(北京)、中国选矿科技信息网等单位决定联合举办“全国矿产资源保护与利用研讨会”,会议将由国土资源部矿产开发管理司指导,并请国内有关科研、生产、管理专家(院士)、知名学者做专题报告。

本次征文活动得到了各方的大力支持,为了更好地做好会议接待工作,原会议召开时间延期,我们计划在 2005 年 10 月中下旬在中原嵩山脚下迎候您的光临。

本次会议继续欢迎就以下内容踊跃投稿:

- (1) 矿产资源开发利用战略研究(国家、行业、区域、企业);
- (2) 规范和发展我国矿业权市场的探讨;
- (3) 矿业活动的规范化监督与评价;
- (4) 各类矿产高效利用、集约利用和综合利用的技术与

实践;

- (5) 采矿、选矿、冶金新工艺、新技术、新装备、新药剂;
- (6) 矿产资源分析测试技术;
- (7) 矿业活动中“三废”的循环利用技术与实践探讨;
- (8) 矿山复垦、生态治理与恢复;
- (9) 矿业安全评价技术与实践。

会议优秀论文将以正式出版专集形式或在《矿产保护与利用》上发表。建议采用电子文本投稿, E-mail: KCBH@chinajournal.net.cn; zskjc@public2.zz.ha.cn; 请注明“会议征文”。

会议欢迎各级矿政管理部门、科研院所、大专院校、矿冶企业从事管理、科研、教学人员和工程技术人员与会。

联系地址: 郑州市陇海西路 328 号; 邮政编码: 450006; 联系人: 郑州矿产综合利用研究所科研中心王秋霞、曹进成(电话: 0371 - 68632043, 68617811), 《矿产保护与利用》编辑部王虎、赵军伟(电话: 0371 - 68632026); 传真: 0371 - 68614942。