

新型抗菌层状硅酸盐合成及其抗菌机理研究^{*}

余国文¹, 胡亨魁¹, 汪瀚¹, 张高科²

(1. 黄石理工学院环境科学与工程学院, 黄石, 435003; 2. 武汉理工大学资源与环境工程学院, 武汉, 430070)

摘要:以改性蒙脱石为载体, 铜离子作主要抗菌活性成分, 采用液相离子交换法合成了新型抗菌层状硅酸盐。利用电子显微镜扫描技术、X射线衍射技术、红外光谱分析以及抗菌性能试验对载体材料与合成的抗菌制品结构和性能进行分析与表征。认为载体材料与铜离子溶液的反应主要是铜离子与蒙脱石晶层间的离子交换反应, 同时有部分铜离子被吸附到载体颗粒表面; 合成的铜型抗菌材料具有很强的吸附固定作用和良好的缓释铜离子性能, 其通过强烈的吸附和固定作用及与其所缓释抗菌铜离子的协同作用, 表现出优良的抗菌性能; 合成的抗菌制品对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌等具有良好的抗菌效果。

关键词:蒙脱石; 铜离子; 合成; 抗菌机理

中图分类号: TB333 **文献标识码:** B **文章编号:** 1001-0076(2007)06-0011-04

Study on the Synthesis of New Antibacterial Layer Silicate and its Antibacterial Mechanism

YU Guo-wen, HU Heng-kui, WANG Han, et al.

(School of Environmental Science and Engineering, Huangshi Institute of Technology, Hubei 435003, China)

Abstract: The new antibacterial layer silicate mineral material was synthesized by liquid-phase ion exchange fixing bactericidal metal ion, Cu^{2+} , on modified Na-montmorillonites. Through different kinds of tests and measurement such as SEM, XRD, SEM, IR and antibacterial experiment, its structure and antibacterial properties were analyzed. The results indicated that the reaction between modified montmorillonite and Cu^{2+} in water is cation exchange mainly, and a few Cu^{2+} is adsorbed on the surface of the modified montmorillonite. Because of cooperative action of strong adsorbing, fixing and sustained-release Cu^{2+} , the synthesized material had excellent antibacterial properties. The antibacterial function of Cu-antibacterial layer-silicate against bacteria such as *Escherichia coli* and *Staph. aureus* were proved to be very evident.

Key words: montmorillonite; Cu^{2+} ; synthesis; antibacterial mechanism

近年来,国内外对无机抗菌材料的研究日趋活跃,而且在工农业、纺织、陶瓷等领域得到开发利用^[1]。如将沸石微粉浸渍在金属可溶性盐的水溶液或熔盐中,使其中的钠被银离子置换,即可制得抗菌沸石。磷酸盐玻璃抗菌材料以载银型为主,也有载铜型和铜-银复合型磷酸盐玻璃抗菌材料; Senung-Han 的研究结果表明:玻璃溶解速率与银、铜

的含量及溶解时间成正比,且含量高的比含量低的大,含银的玻璃比含铜的大;研究结果还表明:铜、银不但对玻璃的溶解速率具有协同效应,而且对灭菌能力也有综合影响。在光催化抗菌材料中以二氧化钛微粒子光催化剂系无机抗菌剂为多,它在日光灯、阳光的照射下能使氧分子变成活性氧,使水产生活性氧自由基而发挥杀菌、抗菌作用^[2]。

^{*} 收稿日期:2007-09-28;修回日期:2007-10-09

基金项目:黄石市科技攻关计划资助项目

作者简介:余国文(1972-),男,湖北汉川人,工程师,硕士,从事水污染控制与环保新材料研究。

钠基蒙脱石作为带有永久性负电荷而有大阳离子交换容量和很强吸附能力的层状硅酸盐,是一种优良的药物吸附材料,对细菌有吸附固定作用,而且对人的器官粘膜具有修复作用。如法国 Ipsen 公司制备的“思密达”蒙脱石药物已在治疗腹泻、胃溃疡等疾病方面取得良好的效果^[3,4]。本试验以钠化改性蒙脱石为载体,采用液相离子交换法,引入具有杀菌作用的铜离子,合成新型层状硅酸盐抗菌材料,并利用电子显微镜扫描技术、X 射线衍射技术、红外光谱分析技术等对其结构与表面特性进行分析,揭示合成机理与结构特征,分析抗菌性能。

1 试验

1.1 材料与试剂

膨润土原矿样,经 X 射线定量分析,该膨润土矿含蒙脱石约 80%, SiO_2 含量 66.10%, Al_2O_3 含量 12.24%, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 分子比为 8.7;99.0% $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 试剂;其它试剂纯度均为分析纯以上,所用水为蒸馏水。原矿样经提纯(去除粒度大于 $2\text{ }\mu\text{m}$ 颗粒)、钠化改性后,蒙脱石含量大于 92%,膨胀容 68 ml/g;离子交换容量(CEC)116 mmol/100g。

1.2 铜型抗菌层状硅酸盐的合成

取一定量经研磨的钠基膨润土置于适当浓度的 CuCl_2 溶液中,根据张高科等研究确定最优反应条件^[5],室温下进行搅拌反应,然后过滤,用蒸馏水洗至无 Cu^{2+} 离子(Cu^{2+} 用 Na_2S 溶液检测,洗至无黑色沉淀生成),最后将合成的样品在 90°C 下烘干,得铜型抗菌层状硅酸盐。

1.3 铜型抗菌层状硅酸盐结构测试

采用日本 RIGAKU 公司生产的 D/max - III A 型 X 射线粉末衍射仪,测定样品的 001 晶面 θ 值,根据布拉格方程求得 d_{001} 值;采用 JSM - 5610LV 型扫描电镜研究了粉体的形貌。采用美国 NICOLET 仪器公司生产的 60SXB 型傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)对试样进行测定,并进行矿物的鉴别,确定蒙脱石的类型。

1.4 抗菌性能测试

将灭菌的琼脂培养基倒入培养皿中(已灭菌),制成平板,然后取混合菌液 1 ml 置于平板上,用刮刀涂布均匀,把抑菌材料制成片剂(直径 8 mm,厚 3

mm),置于平板中央,再将培养皿置于 30°C 的恒温培养箱中,24 h 后观察抑菌情况。

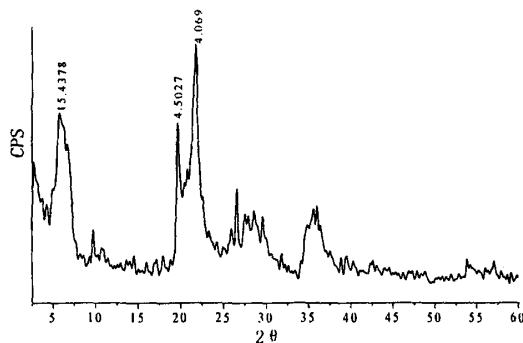


图1 NMTS 的 XRD 图
Fig. 1 XRD pattern of NMTS particle

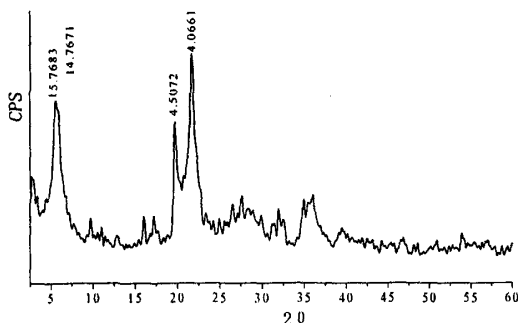


图2 NMTS - Cu 的 XRD 图
Fig. 2 XRD pattern of NMTS - Cu particle

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射(XRD)分析

图1、图2为钠化改性蒙脱石(NMTS)、载铜蒙脱石(NMTS - Cu)的 XRD 衍射图。钠化改性蒙脱石面网间距为 1.54378 nm,搭载铜离子后,蒙脱石(001)面网间距增加到 1.57683 nm。由于 Cu^{2+} 离子半径为 0.072 nm,小于 Na^+ 、 Ca^{2+} 离子半径 0.076 nm、0.099 nm,溶液中的铜离子置换蒙脱石中 Na^+ 、 Ca^{2+} 离子引起的矿物(001)面网间距增加说明 Cu^{2+} 主要以水合铜离子 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 形式进入蒙脱石晶格层间位置,当体系介质 $\text{pH} > 4.5$ 时,进入蒙脱石层间位置的铜离子以 $[\text{Cu}(\text{AlO})_n(\text{H}_2\text{O})_{4-n}]^{**}$ 为主, Cu^{2+} 还可以进入蒙脱石 Si - O 四面体中的复三方孔洞以及八面体中的空位^[6]。处于层间可交换位置和晶格内孔隙位置的 Cu^{2+} ,均能进入溶液中,从而表现出抗菌活性。

2.2 电子显微镜 (SEM) 表征

图3、图4 分别为钠化改性蒙脱石 (NMTS)、合成的载铜蒙脱石 (NMTS - Cu) 不同放大倍数扫描电镜形貌图。比较载体改性蒙脱石和其载铜抗菌样品

的电镜形貌图,结合 XRD 衍射分析的结果,可确定合成的抗菌层状硅酸盐中的铜离子主要是进入蒙脱石晶格晶层间或孔道孔隙中,也有少量铜离子被吸附到蒙脱石颗粒的表面。

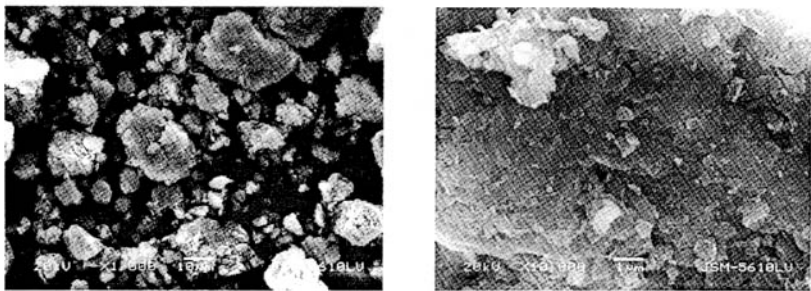


图3 NMTS 的电镜形貌图
Fig.3 SEM photo graph of NMTS particle

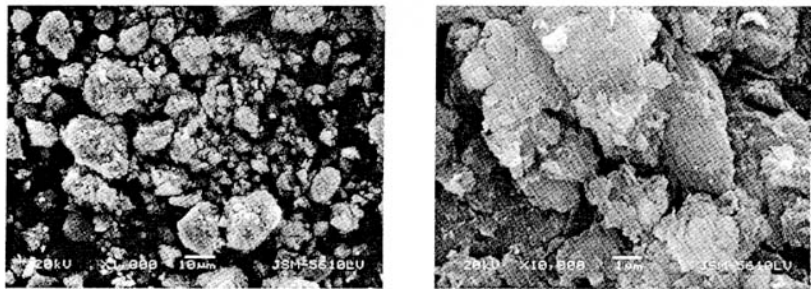


图4 NMTS - Cu 的电镜形貌图
Fig.4 SEM photo graph of NMTS - Cu particle

2.3 红外光谱 (IR) 分析

图5、图6 分别为改性蒙脱石、合成的载铜蒙脱石的红外光谱图。由图可知,反映羟基振动的谱带 ($3\,427\text{ cm}^{-1}$) 的形状、强度、位置在铜盐作用下有一定程度变化,O - H 键的伸缩振动的吸收谱带向高频方向移动。这表明铜离子的引入产生静电诱导作用,引起化学键电荷分布的变化,改变了键力常数而导致 O - H 键伸缩振动的频率变化;其谱带形状变化与其强度的增强可能是因为水合铜离子进入蒙脱石晶层以及蒙脱石表面吸附羟基铜所致。这也进一步验证了 XRD 分析的结论。Si - O 键伸缩振动的谱带的形状和位置基本无变化,而谱带的强度有所增强,可能是受引入的水合铜离子作用,产生诱导效应及其造成空间立体障碍所导致的;同样,反映 O - Si (Al) - O 弯曲振动的谱带强度的变化也是引入的

水合铜离子作用引发的诱导效应和空间效应的结果。抗菌铜离子的引入没有使蒙脱石的结构发生重大变化,也没有影响蒙脱石原有的各项性能,从某种意义上来说,而是强化蒙脱石的物化性能。

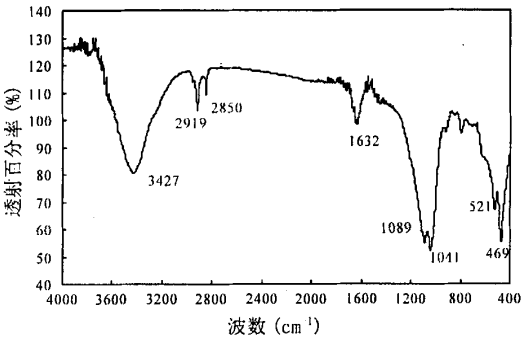


图5 NMTS 的 IR 图
Fig.5 IR photo graph of NMTS particle

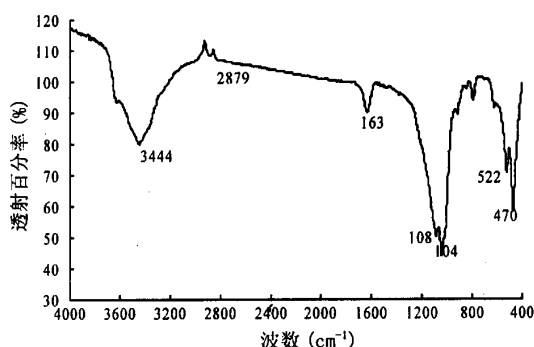


图6 NMTS-Cu 的 IR 图
Fig.6 IR photo graph of NMTS-Cu particle

2.4 抑菌试验效果与抗菌机理探讨

根据抑菌圈试验结果,合成的铜型抗菌硅酸盐粉体对细菌有明显的抑制作用。随着抗菌粉体中铜含量的增加,其抗菌效果更明显,所产生的抑菌圈更宽、更清晰。含铜量低的样品虽有一定的抗菌效果,但其抑菌范围不大,抑菌清晰度不高,抑菌持续时间不长。这说明铜离子溶出量太低,不能有效地抑制菌体的增长繁殖;而当铜含量在 3% 以上时,抗菌样品的抑菌圈宽、抑菌圈清晰度提高,抑菌持续时间都明显较长。

表1 抑菌圈试验结果

Table1 result of antibacterial experiment

样品	铜含量 (%)	霉菌		大肠杆菌		金黄色葡萄球菌	
		抗菌粉	空白	抗菌粉	空白	抗菌粉	空白
NMTS	-	-	-	-	-	-	-
1	3.24	+	+	+	+	+	+
2	3.98	+	+	+	+	+	+
3	0.90	+	+	+	+	+	+

注:“+”表示透明圈形成;“-”表示透明圈未形成。

作为载体矿物,层状结构的蒙脱石比架状结构的沸石具有更大的孔道,其表面吸附性特性更好,对各类有机物、无机离子有很强的吸附固定作用,以其为载体,有利于抗菌作用的发挥。蒙脱石晶层间阳离子易于实现离子交换,具有较好的阳离子交换能力,这有利于引入有抗菌作用的铜离子。当铜离子引入蒙脱石晶层间会导致蒙脱石内电价失衡,使矿物荷正电^[7,8],而大多数细菌表面带有负电荷,因此,彼此间会静电吸引,从而使细菌被大量吸附到蒙脱石表面,这无疑对抗菌层状硅酸盐的抗菌能力有极大的促进作用。载铜抗菌层状硅酸盐铜离子能缓释出来将直接作用于细菌,而不是先进入水中再作

用于细菌,这将极大增强载铜抗菌层状硅酸盐的抗菌能力。此外,生物体细胞壁表面的一些具有络合、配位能力的基团起作用,如巯基(-SH)、氨基(-NH₂)等。这些基团通过与所吸附的金属离子形成离子或共价键达到吸附金属离子的目的。与此同时,金属有可能通过沉降或晶体作用沉积于细胞表面。由于铜离子降低蛋白质或酶的活性、细菌的代谢繁殖受到抑制,从而抑制生物体的生长繁殖,甚至导致其死亡。

3 结论

(1) 经 XRD、SEM 和红外光谱(IR)研究表明,改性蒙脱石与铜离子溶液的反应主要是铜离子与蒙脱石晶层间的离子交换反应,同时有部分铜离子被吸附到颗粒表面。

(2) 合成的铜型抗菌层状硅酸盐具有很强的吸附固定作用和良好的缓释铜离子性能,其通过强烈的吸附和固定作用及与其所缓释抗菌铜离子的协同作用,表现出优良的抗菌性能。

(3) 该合成工艺流程简便,合成的抗菌制品抗菌性能好,成本低;加之改性蒙脱石具有吸附性能好、稳定性高、可塑性强、易于加工等特点,因此该抗菌材料具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] 章莉娟,肖士民,郝俊,等.液相离子交换法制备抗菌性沸石[J].硅酸盐学报,1999,27(3):380-383.
- [2] 汤戈,王振家.无机抗菌材料的发展和应用[J].材料科学与工程,2002,20(2):298-301.
- [3] F. OHASHI, A. OYA. Antimicrobial and Antifungal Agents Derived From Clay Minerals[J]. Journal of Materials Science, 1992, 27: 5027-5030.
- [4] 陆现彩,尹琳,赵连泽,等.常见层状硅酸盐矿物的表面特征[J].硅酸盐学报,2003,31(1):60-65.
- [5] 张高科,余国文,等.铜型抗菌层状硅酸盐的合成研究[J].硅酸盐学报,2004,32(5):646-648.
- [6] 吴大清,刁桂仪,彭金莲,等.环境矿物界面反应动力学[J].岩石矿物学杂志,2001,20(4):395-398.
- [7] Mosser C, Michot L J, Villieras F, et al. Migration of cations in copper exchanged montmorillonite and lapenite upon heating[J]. Clays and Clay Mineral, 1997, 45: 789-802.
- [8] Heller - kallail, Mosser C. Migration of Cu²⁺ in Cu - montmorillonite heated with and without alkali halides[J]. Clays and Ckay Mineral, 1995, 43: 738-743.