

## 载银无机抗菌剂的制备及其性能研究

周瑾\* 李晶 吴燕芬

(电子科技大学中山学院 广东 中山 528403)

**【摘要】**以磷酸氢钙为载体,银锌离子为抗菌剂,在1 050°C氧化气氛下烧结制得抗菌性能显著,耐候性好的无机抗菌剂。研究了银锌离子用量及烧结对抗菌性能和耐候性的影响。实验表明:随着银锌离子质量分数的增加,材料的抗菌能力提高;加入锌离子不仅能提高材料的抗菌能力,还能改善材料的耐候性;当 $Zn(NO_3)_2$ 的质量分数大于 $AgNO_3$ 的质量分数2倍时,可生产出不变色的抗菌剂;烧结使银锌离子与载体结合更牢固,有利于改善材料的耐候性。

**关键词** 载银无机抗菌剂; 抗菌剂制备; 抗菌性能; 耐候性

中图分类号 TQ174 文献标识码 A

## Preparation and Study on Properties of Ag-Series Inorganic Antibacterial Agent

Zhou Jin Li Jing Wu Yanfeng

(Zhongshan College, UEST of China Guangdong Zhongshan 528403)

**Abstract** By adding silver ions and zinc ions in  $CaHPO_4$  and sinter at 1 050°C, a novel Ag-series inorganic antibacterial agent with excellent bactericidal property and weather resistance can be made. The influence of ions concentration and sinter on bactericidal property and weather resistance are study. The tests result show that the bactericidal ability increase with increasing of silver ions and zinc ions; not only bactericidal ability increase, but also weather resistance of this antibacterial agent can be increased by adding zinc ions; the antibacterial agent do not change their colour when the concentration of  $Zn(NO_3)_2$  is more than 2 times of  $AgNO_3$ ; sinter is beneficial to improving the weather resistance of this material.

**Key words** Ag-series inorganic antibacterial agent; preparation; bactericidal property; weather resistance

有害细菌对人们的健康和生活造成巨大的危害,据美国WHO报导,1995年全世界死亡的5 200万人中因细菌传染而造成的死亡人数就有1 700万人,1996年日本发生的病原性大肠杆菌O-157感染引起了全国范围内的食物中毒事件,因而世界各国对抗菌剂的研究高度重视<sup>[1]</sup>。无机抗菌剂主要是以硅酸盐类、磷酸盐类化合物(或矿物)为载体,添加银、铜、锌等金属离子来抗菌的新型抗菌材料,由于广谱抗菌、耐久、安全、抗药性小,近年来得到了广泛的关注,其消费增长较有机抗菌剂快。无机抗菌剂中银离子杀菌能力最强,应用最广泛。以银离子为主要添加物质的抗菌剂称为载银无机抗菌剂或银系无机抗菌剂。但银离子化学性质较活泼,对光和热较敏感,特别是经紫外线照射易还原为黑色的单质银,从而影响白色或浅色制品的外观,极大的限制了其应用性。目前国内外市场上销售的主要品牌载银抗菌剂在使用过程中均存在一定程度上的变色问题<sup>[2]</sup>。因此,研制抗菌性能高且耐候性强的载银无机抗菌剂是当前抗菌剂行业的重要研究课题。

2003年9月1日收稿

\* 女 39岁 硕士 讲师 主要从事无机非金属材料及环境工程方面的研究

在载银无机抗菌剂中引入锌离子,能提高材料的灭菌性能,改善其耐候性。

## 1 实验部分

### 1.1 载银无机灭菌剂的制备

抗菌剂的组成如表1所示,将 $\text{AgNO}_3$ 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 加入30 ml的蒸馏水溶解,并倒入在 $200^\circ\text{C}$ 下预热2 h后的 $\text{CaHPO}_4$ 粉末中(预热的目的是脱去结晶水并提高磷酸氢钙吸附抗菌金属离子的活性),快速搅拌数分钟,然后将混合物静置1 h,以保证 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 离子充分吸附在磷酸氢钙粉末颗粒上。再水洗至中性、抽滤、干燥。干燥后的粉末一部分直接压制成直径为10 mm×2 mm的试样待用,另一部分在 $1\ 050^\circ\text{C}$ 氧化气氛下烧结,然后研磨并压制成同样大小的试样待用。

表1 抗菌剂组成

| 编号 | $\text{AgNO}_3/(\%)$ | $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/(\%)$ | $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/(\%)$ |
|----|----------------------|---------------------------------|---|
| 1  | 3.0                  | 0.0                             | 97.0  |
| 2  | 3.0                  | 3.0                             | 94.0  |
| 3  | 3.0                  | 6.0                             | 91.0  |
| 4  | 3.0                  | 9.0                             | 88.0  |
| 5  | 3.0                  | 12.0                            | 82.0  |
| 6  | 0.0                  | 12.0                            | 88.0  |
| 7  | 6.0                  | 12.0                            | 82.0  |
| 8  | 9.0                  | 12.0                            | 79.0  |
| 9  | 12.0                 | 12.0                            | 76.0  |

### 1.2 灭菌性能实验

为了找到高效、合理的灭菌剂含量,必须研究灭菌剂含量与灭菌效果之间的关系。利用抑菌圈实验可较直观地比较各种试样灭菌能力的相对大小。在培养皿中均匀涂布肉汁营养琼脂培养基,固化成试验平板,在无菌条件下注入1 ml浓度为 $2.6 \times 10^5$  个/ml的大肠杆菌菌液于培养基上,使其均匀分布在培养基表面,把试样压制成直径为10 mm×2 mm的圆片放在培养皿中央,置于 $37^\circ\text{C}$ 恒温培养24 h。在此圆片周围会出现细菌生长禁止圈即抑菌圈<sup>[3-5]</sup>,用游标卡尺测定抑菌圈的大小,抑菌圈直径越大抑菌效果越好。

### 1.3 耐候性实验

载银灭菌陶瓷的耐候性主要是指材料在使用和加工过程中因见光或加热而引起的变色问题。为了分析试样的耐候性,将其放置在广东六月正午的强阳光下数小时或将其加热至 $300^\circ\text{C}$ ,保温4 h,观察记录其颜色变化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 灭菌性能研究

表2所示为各试样的抑菌圈直径,从表中可以看出:1)  $\text{Ag}^+$ 浓度不变时,随着 $\text{Zn}^{2+}$ 浓度的增加,抑菌圈直径逐渐增加; $\text{Zn}^{2+}$ 浓度不变时,随着 $\text{Ag}^+$ 浓度的增加,抑菌圈直径增加,且增加幅度较大。2) 已烧结试样的抑菌圈直径略小于同组成的未烧结试样的抑菌圈直径。这是由于烧结后 $\text{Ag}^+$ 和 $\text{Zn}^{2+}$ 与载体结合较牢固,缓释迁移速率较慢,但下降的幅度并不大。3) 对比1号和6号试样的抑菌圈直径可知, $\text{Ag}^+$ 和 $\text{Zn}^{2+}$ 单独使用均有抗菌性,且 $\text{Ag}^+$ 的抗菌能力远大于 $\text{Zn}^{2+}$ 的抗菌能力。

表2 抑菌圈直径

| 试样编号    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    |
|---------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 未烧直径/mm | 15.2 | 16.5 | 17.7 | 19.2 | 19.9 | 13.1 | 22.5 | 25.3 | 27.6 |
| 已烧直径/mm | 15.0 | 15.7 | 17.2 | 18.9 | 19.4 | 12.5 | 21.2 | 24.1 | 26.3 |

表3 未烧试样的耐候性研究结果

| 试样编号      | 1  | 2  | 3  | 4  | 5  | 6 | 7  | 8  | 9  |
|-----------|----|----|----|----|----|---|----|----|----|
| 起始颜色      | 黄  | 浅黄 | 白  | 白  | 白  | 白 | 白  | 浅黄 | 浅黄 |
| 光照4 h     | 灰黑 | 浅灰 | 浅灰 | 白  | 白  | 白 | 白  | 浅灰 | 浅灰 |
| 光照12 h    | 黑  | 灰黑 | 灰  | 浅灰 | 浅灰 | 白 | 浅灰 | 浅灰 | 灰黑 |
| 300°C 4 h | 灰黑 | 灰  | 灰  | 浅灰 | 浅灰 | 白 | 浅灰 | 浅灰 | 灰黑 |

表4 已烧试样的耐候性研究结果

| 试样编号      | 1   | 2   | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8  | 9   |
|-----------|-----|-----|---|---|---|---|---|----|-----|
| 起始颜色      | 黄   | 浅黄  | 白 | 白 | 白 | 白 | 白 | 浅黄 | 浅黄  |
| 光照4 h     | 浅土黄 | 浅黄  | 白 | 白 | 白 | 白 | 白 | 浅黄 | 浅土黄 |
| 光照12 h    | 浅土黄 | 浅土黄 | 白 | 白 | 白 | 白 | 白 | 浅黄 | 浅土黄 |
| 300°C 4 h | 浅土黄 | 浅土黄 | 白 | 白 | 白 | 白 | 白 | 浅黄 | 浅土黄 |

## 2.2 耐候性研究

表3和表4所示分别为未烧试样和已烧试样的耐候性实验结果。实验表明:除不含 $\text{Ag}^+$ 的6号试样,所有未烧试样在光照和加热时均有一定程度的变色现象,而所有已烧试样的变色程度都小于相应的未烧试样。说明烧后试样中的 $\text{Ag}^+$ 与载体结合牢固,不易游离出来而被还原,即烧改善了试样的耐候性。图1所示为已烧试样(白色)和未烧(灰色)试样抑菌圈实验结果。

从表3和表4中还可以看出随着 $\text{Zn}^{2+}$ 浓度的增加,试样的下降,且当 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 的质量分数大于 $\text{AgNO}_3$ 的质量分数两倍后,试样在光照和加热后,仍呈现稳定的白色,如3号、4号、5号和7号试样。所以,加入一定量的 $\text{Zn}^{2+}$ ,可以改善试样的耐候性。同时随着 $\text{Zn}^{2+}$ 含量的增加,在离子吸附过程中所生成的黄色磷酸银减少,直至生成洁白的混合物。

对Ag-Zn-Si系抗菌粉体 $\text{Ag}_{3\text{d}5/2}$ 的XPS谱线研究证明 $\text{Zn}^{2+}$ 的加入,使粉体中的银始终以 $\text{AgO}$ 的形式存在,提高了粉体的抗菌效果和高温稳定性<sup>[6]</sup>。

## 2.3 抗菌机理研究

许多金属离子具有抗菌灭菌作用,其灭菌能力按下列顺序递减: $\text{Ag}^{3+} > \text{Ag}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Hg}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$ ,由于 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 和 $\text{Cr}^{3+}$ 的毒性较大,实际上用作金属杀菌剂的金属主要为 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Zn}^{2+}$ ,而 $\text{Ag}^+$ 的杀菌能力比 $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Zn}^{2+}$ 大得多。银本身具有较高的催化能力,高氧化态银的还原势极高,在光的作用下,它们具有很强的氧化还原作用,从而使得银离子能非常有效的抑制或杀灭细菌。银离子及其化合物的抗菌作用早就为人们所认识并得到广泛的应用,如医药行业大量使用其杀菌抗菌。银系无机抗菌剂属于广谱抗菌剂,对大肠杆菌、芽胞杆菌及金黄葡萄球菌都有很好的抑杀作用,其抗菌机理有两种解释:

1) 银离子的缓释:在使用过程中抗菌材料缓慢释放出银离子,因为银离子在很低浓度下即能破坏细菌的细胞膜或细胞原生质活性酶的活性,从而具有抗菌的作用。所以通过缓慢释放出银离子,抗菌剂就可发挥持久的抗菌效果。

2) 催化假说认为:物质表面分布的微量银离子,能起到催化活性中心的作用,银离子激活空气或水中的氧,产生羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 及活性氧离子 $\text{O}_2^{\cdot-}$ ,它们具有很强的氧化还原作用,能破坏微生物细胞的增殖能力,抑制或杀灭细菌。

氧化锌和锌盐也是传统的无机抗菌剂,在与细菌接触时,锌离子缓慢释放出来,与细菌细胞膜及膜蛋白结合,破坏其结构,并能破坏电子传递系统的酶并与DNA反应,达到抗菌的目的。在杀灭细菌后,锌离子可从细菌细胞内游离出来,重复上述过程,这也是其抗菌持久性的原因。



图1 抑菌圈实验现象

### 3 结 论

1) 将 $\text{Ag}^+$ 和 $\text{Zn}^{2+}$ 同时引入磷酸氢钙载体中,并在1050 氧化气氛中烧结,可得到抗菌性能显著、耐候性好的载银无机抗菌剂。

2) 随着 $\text{Ag}^+$ 和 $\text{Zn}^{2+}$ 质量分数的增加,载银无机抗菌剂的抗菌性能增加, $\text{Zn}^{2+}$ 的引入不仅提高了材料的抗菌性能,还改善了材料的耐候性。当 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 的质量分数大于 $\text{AgNO}_3$ 的质量分数2倍时,可生产出不变色的抗菌剂。

3) 烧结工艺使 $\text{Ag}^+$ 和 $\text{Zn}^{2+}$ 与载体结合更牢固,虽使抗菌性略有下降,但改善了材料的耐候性。

#### 参 考 文 献

- [1] 冯乃谦, 严建华. 银型无机抗菌剂的发展及其应用[J]. 材料导报, 1998, 12(2): 1-4
- [2] 张文钰, 王广文. 载银无机抗菌剂变色抑制剂研发现状[J]. 化工新型材料, 2002, 30(4): 23-25
- [3] 鈴木昌二. 抗菌剂及び抗菌加工品の抗菌效力評価法[J]. セラベックス, 1996, 31(7): 590-593
- [4] 曾冬冬, 孙春宝, 丁 浩. 无机抗菌剂及其加工品抗菌效力评价[J]. 化工新型材料, 2001, 29(2): 17-20
- [5] 王国惠, 周少奇, 于鲁冀. 环境工程微生物学原理及应用[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 1998
- [6] 杨 辉, 王 可, 丁新更, 等. 无机抗菌粉体中银价态与抗菌性能研究[J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(5): 585-588

编辑 漆 蓉

(上接第734页)

### 3 结 论

氟改性MCM-41催化剂结构随氟含量的增加不断变化,氟含量在5%以下时,无明显晶形变化,以 甲苯烷基化作为选择性研究的探针反应的结果表明,氟含量在5% ~ 10%时,催化剂结构改变和破坏,不利于本催化反应。

氟化作用显著改变催化剂的表面酸性,随着氟含量的增加,L酸位减少,B酸位在氟含量为3%时为最大值,此时催化活性最高,说明B酸位的数量与催化性能有着对应关系。

催化反应研究表明,氟含量为3%的氟化MCM-41催化剂,在 $\text{WHSV}=0.85 \text{ h}^{-1}$ ,反应温度473 K的反应条件下,对甲苯烷基化催化反应的活性和对位选择性是最佳的。

#### 参 考 文 献

- [1] Clark J H, Butterworth A J, Tavener S J, *et al.* Chemically-modified mesoporous solid catalysts[J]. J Chem Tech Biotechnol, 1996, 88: 367-376
- [2] Valtierra J M, Sanchez M A, Montoya J A. para-selectivity in the alkylation of toluene with isopropanol on a MCM-41/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst[J]. Appl Catal, 1997, 158: 1-6
- [3] 刘从华, 高雄厚, 马燕青, 等. MCM-41中孔分子筛稳定性的XRD表征[J]. 石油学报, 1997, 13(2): 81-86
- [4] 肖丰收, 韩 宇, 裘式纶. 介孔分子筛的酸性和水热稳定性[J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(3): 358-360
- [5] 刘常坤, 叶朝辉. 氟化 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面酸性的NMR和FTIR表征[J]. 高等学校化学学报, 2002, 23 (10): 1 952-1 955
- [6] 刘光焕, 高瑞娟, 徐 红, 等. 辅助烃存在的极浓体系中合成MCM-41中孔分子筛合成与性质的影响[J]. 石油学报, 1997, 13(2): 74-79
- [7] Decanio E C, Bruno J W, Nero V P.  $^{27}\text{Al}$  NMR and Ethanol- $^{18}\text{O}$  TPD Characterization of Fluorinated Alumina[J]. J Catal. 1993, 140: 84-102

编辑 刘文珍