

非金属矿物在抗菌材料中的应用

王 宁¹, 李博文², 李惠文¹, 冯俊明¹

(1. 中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002;

2. 中国地质大学(北京), 北京 100083)

摘 要: 对以非金属矿物沸石、蒙脱石等为载体的金属离子型无机抗菌剂的研究作了简要介绍, 并讨论了利用天然非金属矿产资源研制开发抗菌剂中应注意的问题。

关 键 词: 抗菌材料; 非金属矿物; 沸石

中图分类号: 579

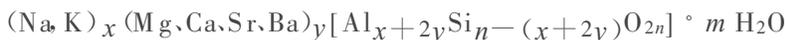
文献标识码: A

抗菌材料是经过抗菌处理的一类材料。它在使用过程中能抑制对人类身体健康或生活、生产环境有害微生物的生长繁殖, 保持环境的清洁卫生。随着人们对环境保护和医疗环境要求的提高, 抗菌材料在国际上从 20 世纪 80 年代开始得到了广泛的应用, 我国近两年来也形成了一个利用抗菌材料的浪潮, 现在经过抗菌处理的制品包括皮革制品、建材、木材、涂料、粘接剂、塑料制品、薄膜、陶瓷、纸张、食品、医药品、化妆品、文教用品及玩具等。

抗菌材料中起关键作用的是抗菌剂, 它是被添加到抗菌材料中、具有抑制细菌生长、繁殖或将其毒杀的试剂。抗菌剂分有机抗菌剂和无机抗菌剂两类, 无机抗菌剂通常是在无机载体中添加具有抗菌效果的金属、氧化物光触媒或有机抗菌剂制成的^[1, 2]。本文主要介绍以非金属矿物为载体的金属离子型抗菌剂。并对利用天然非金属矿产研制开发无机抗菌剂的问题进行讨论。

1 沸石型无机抗菌剂

沸石是一族具架状结构的多孔性含水硅酸盐矿物的总称。其化学通式为:



由此式可以看出沸石的化学成分实际上是由 SiO_2 、 Al_2O_3 、 H_2O 和碱或碱土金属离子四部分组成。在不同的沸石矿物中, 硅和铝的比值不一样。根据硅铝比值的不同, 可将其划分成高硅沸石($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 8$)、中硅沸石($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4 \sim 8$)和低硅沸石($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 4$)。

硅铝比的大小直接影响到沸石的某些性能, 尤其是离子交换性和耐酸性。

在沸石族矿物的晶体结构中, $[\text{Si}, \text{AlO}_4]$ 四面体以角顶相互联结形成架状硅铝氧骨架, 并在构造中形成宽阔的空洞和孔道。这些空洞和孔道往往被 Na、K、Ca 等阳离子和水分子所占据。因此本族矿物具有明显的阳离子交换能力以及水分子可以自由地出入晶格这样两个明显的特点, 使得沸石具有吸附、分子筛、催化剂和离子交换性四大功能。

目前在实际使用中所用的沸石型抗菌剂通常是以 4A 型人工合成沸石为载体。表 1 中列出了 4A 沸石的基本物性。对于沸石的离子交换性能有过很详细的研究^[3]。4A 沸石对于 1 价金属离子的选择性吸附顺序为: $Ag^+ > Tl^+ > Na^+ > K^+ > NH_4^+ > Rb^+ > Li^+ > Cs^+$; 对于 2 价金属离子的选择性吸附顺序为: $Zn^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+} > Ca^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Cb^{2+} > Hg^{2+} > Mg^{2+}$ 。

表 1 人工合成 4A 沸石 $[(Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) \cdot nH_2O]$ 的物性

Table 1 The properties of synthesized 4A zeolite

外观	孔径	真比重	比表面积	视密度	平均粒径	比热	pH 值	耐热性	耐酸性	耐碱性
白色粉末	0.4(nm)	1.9(g/cm ³)	600(m ² /g)	0.35 (cm ³ /g)	0.6-2.5(μ m)	0.26 (cal/g)	8~10.5	约 900	pH 4	—

据大谷朝男(1997)^[2]。

通常在沸石类抗菌剂中使用的金属离子主要有银、锌、铜等。金属离子型无机抗菌剂的主要抗菌机理是金属离子溶出作用。在抗菌剂的使用过程中,金属离子逐渐从抗菌材料中溶出,与生物体内的蛋白质、核酸中存在的巯基(-SH)、氨基(-NH₂)等含硫、氮的官能团发生反应,阻止微生物的正常繁殖、生长和发育等过程,从而达到抗菌目的。官能团与银离子的反应如下:



内田真志^[4]对各种含金属离子沸石的最小发育阻止浓度(表 2)研究表明,沸石类抗菌剂对各种微生物都具有较好的抗菌性能。而在起抗菌作用的金属离子中,银较其它离子有更好的抗菌效果。

表 2 沸石抗菌剂的最小发育阻止浓度(MIC, $\times 10^{-6}$)

Table 2 The minimal inhibitory concentration (MIC) of zeolite antibacterial agents

菌 种	含 Ag	含锌	含铜	含银 2.1%、含
	2.5%沸石	10%沸石	10%沸石	锌 10.2%沸石
<i>Bacillus cereus mycoides</i> ATCC 11778	125	> 2000	> 2000	125
<i>Escherichia coli</i> IFO 3301	62.5	> 2000	> 2000	125
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> 11DP-1	62.5	> 2000	> 2000	125
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC6538P	125	> 2000	> 2000	250
<i>Streptococcus faecalis</i> R ATCC8043	125	> 2000	> 2000	250
<i>Aspergillus niger</i> IFO4407	500	> 2000	> 2000	500
<i>Aureobasidium pullulans</i> IFO6353	500	> 2000	> 2000	500
<i>Chaetomium globosum</i> ATCC 6205	500	> 2000	> 2000	500
<i>Gliocladium virens</i> IFO6355	500	> 2000	> 2000	-
<i>Penicillium funiculosum</i> IFO6345	500	> 2000	> 2000	-
<i>Candida albicans</i> IFO1594	250	> 2000	> 2000	250
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> IFO1950	250	> 2000	> 2000	250

据内田真志(1996)^[4]。

2 蒙脱石无机抗菌剂

从表 2 中可以看出,含银沸石对细菌类有优良的抗菌性能,但对霉菌类的效果就较差,而有机抗菌剂 2-(4-噻唑基)苯并咪唑(TBZ)则相反,对霉菌很有效,但对细菌则较差。通过将 TBZ 与金属银离子进行络合后,它们对细菌和霉菌都具有良好的抗菌效果。但由于有机抗菌剂耐热性差,持续作用时间短等缺点,在直接使用时,范围受到一定的限制。而作为载体,4A

型沸石的孔道太小,络合物很难进入到其中。对此 A. Oya^[5] 和大桥文彦^[6] 通过采用蒙脱石来作为载体的方法解决这个问题。

蒙脱石是一类层状硅酸盐矿物,其通式为: $\text{Na}_x(\text{H}_2\text{O})_4\{\text{Al}_2[\text{Al}_x\text{Si}_{4-x}\text{O}_{10}](\text{OH})_2\}$, 在晶体结构上具有 2:1 结构单元层。层内由于四次配位的 Si 被 Al 代替和六次配位的 Al 被 Mg、 Fe^{2+} 等代替而产生负电荷,由层间可交换的阳离子(Na 和 Ca)来补偿。蒙脱石的层状结构,使其在加水时发生膨胀,具有很强的吸附力和阳离子交换能力,除此以外在层间也能进入有机液体。

在金属银离子和 TBZ 络合后,将其添加到蒙脱石层中,便制成了对细菌和霉菌都有效的抗菌剂(表 3)。从表 3 中可以看出含 Ag/TBZ 的蒙脱石对细菌和霉菌都有良好的效果。

表 3 几种抗菌剂的抗菌性能对比(MIC, $\times 10^{-6}$)

Table 3 A comparison of antibacterial properties (MIC, ppm) for several antibacterial agents

	菌种	含 Ag/TBZ 蒙脱石	含银沸石	TBZ
细菌	<i>Escherichia coli</i>	125	62.5	> 2000
	<i>Staphylococcus aureus</i>	250	125	> 2000
霉菌	<i>Aspergillus niger</i>	> 500	500	10
	<i>Penicillium funiculosum</i>	< 8.0	500	1
	<i>Gliocladium virens</i>	16.0	500	3
菌	<i>Cladosporium cladosporioides</i>	< 8.0		
	<i>Aureobasidium pullulans</i>	< 8.0	500	

据大桥文彦^[6]。

3 利用非金属矿物制抗菌剂中的几个问题

以上所介绍的无机抗菌剂所用的沸石、蒙脱石等非金属矿物载体通常都是人工合成的产物,虽然它们具有纯度高、粒度细、白度高和离子交换能力大等优点,但其成本过高,限制了其使用范围。我国拥有丰富的非金属矿物资源,并已经对这些矿产资源的地质分布、成因和矿物学特征进行了系统的基础研究,对其进行分离、提纯和超细粉碎工艺都已经取得了长足的进展^[7~9]。利用这些研究成果从天然沸石中提取“工业材料”的成本仅为合成沸石的 1%,即使从贫矿中提取,再经富选的天然沸石,其成本也仅为合成沸石的 5%。目前已经被广泛用作催化剂、吸附剂、干燥剂、离子交换剂等。因此利用天然产物研制开发无机抗菌材料是可行的。

天然产物在矿物学特征、孔道结构、纯度、白度和离子交换能力上与人工合成矿物有所不同。因而在前人研究成果的基础上,通过进一步研究天然矿物与抗菌金属元素之间离子交换反应的化学动力学,银、铜、锌等抗菌金属元素与这些天然矿物进行离子交换反应过程中,天然矿物的结构、所含杂质元素等因素对抗菌性能的影响,它们在矿物载体中的赋存状态,以及在使用过程中的迁移扩散规律等问题。可以筛选出适宜天然矿产作为矿物载体,促进抗菌制品在我国的推广应用,拓展矿物学研究的新领域,都具有非常重要的意义。

在开发优良的无机抗菌剂时,应考虑以下几个方面的问题。

(1) 广谱抗菌性 这是指抗菌剂应对尽可能多的有害微生物种类具有抗菌性能。对各种细菌抗菌谱的研究,可以通过测试抗菌剂对各种细菌的最小发育阻止浓度和最小杀菌浓度等来确定。

(2) 安全性 指抗菌剂对人、生物和环境具有良好的相容性。具体的指标是急性经口毒性(LD₅₀),它是指生物达到 50%死亡率时摄入物质中试剂的浓度。常用单位是 mg/kg。

(3) 耐久性 指抗菌剂载体对抗菌性金属离子和其它抗菌试剂的担持能力及安定性,缓释

性。目的是使抗菌性能持续长久。它与抗菌金属离子的离子交换容量(饱和吸附量)、交换脱离速度、在抗菌载体中的存在位置等有关。例如在以玻璃为载体的抗菌剂中,通过调整玻璃的成分,改变其溶解速度,来控制其所含抗菌试剂的释放速度。

(4)耐热性 无机抗菌剂的一个非常重要的应用领域是塑料。塑料制品在成型的过程中需要加热到 $200^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$,这就要求抗菌剂有一定的耐热性。对于无机载体来说,由于其分解温度一般均大于 500°C ,故不存在耐热性问题,但对于无机载体中的有机抗菌试剂来讲,由于其分解温度比金属离子低得多,故需要特别加以注意。

(5)加工性能 为了使抗菌剂使用方便,要求抗菌剂在添加到抗菌材料中时,具有良好的分散性、与抗菌材料有良好的结合性能。这与抗菌剂的一般特性如真比重、视比重、颗粒形状、粒度、粒度分布、比表面积、折射率、分散性、化学安定性(吸湿性、耐腐蚀性)、含水量、物理稳定性、硬度、电学特性(电阻率、氧化还原电位)等有密切关系。

(6)抗药性 和人类使用抗生素后会产生抗药性一样,微生物长期生存在有抗菌剂的环境中,也会逐渐产生抵抗能力——抗药性。因此要求所用的抗菌试剂不使微生物迅速产生抗药性,虽然现有的研究表明无机抗菌剂在使用中释放出的银、铜、锌等抗菌金属离子对环境不会产生危害,但是还应该加强使用抗菌剂的环境的监测,研究其在大量、长期的使用过程中,它们是否会对环境中的生态产生影响。如损害土壤中有益微生物的生长环境等。

第一作者简介:王宁,1964年生,男,博士,副研究员,矿物材料。

参考文献:

- [1] 王宁,陶红,李博文.无机抗菌剂的研究应用现状与矿物材料开发[J].矿物岩石地球化报,1999,118(1):61~65.
- [2] 大谷朝男.多样化する无机系抗菌剂と高度利用技术[M].东京:アイピーシー株式会社,1997,4~7.
- [3] Breck D W. Zeolite Molecular Sieves [M]. John Wiley & Sons Inc. 1974. 524~528.
- [4] 内田真志.无机抗菌剂各论②-银、铜、亚铅/硅酸盐系,(1)ゼオラト系[J].防菌防霉志,1996,24(11):735~742.
- [5] Oya A. et al. An antimicrobial and antifungal agent derived from montmorillonite [J]. Appl. Clay Sci. 1991,16: 135~142.
- [6] 大桥文彦.无机抗菌剂各论②-银、铜、亚铅/硅酸盐系,(2)粘土矿物系[J].防菌防霉志,1997,25(2):112~117.
- [7] 蔡蕙兰,樊培仁,郑小明.缙云沸石的开发应用[M].北京:地质出版社,1992.3.
- [8] 中国科学院地质研究所.沸石矿物与应用研究[M].北京:科学出版社,1979.
- [9] 李新安.浙江缙云斜发沸石水的核磁共振分析[J].矿物学报,1986,6(2):174~178.

Application of Non-Metallic Minerals in Antibacterial Materials

WANG Ning¹, LI Bo-wen², LI Hui-wen¹, FENG Jun-ming¹

(1. Institute of geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, 550002;
2. China University of Geosciences, Beijing, 100083)

Abstract: The market of antibacterial products is enlarged rapidly all over the world. The present research and development situation of inorganic antibacterial agents and the materials based on non-metallic minerals, such as zeolite and montmorillonite is introduced. The problem in development of antibacterial agents using natural zeolite, montmorillonite is also discussed.

Key words: antibacterial materials; non-metallic minerals; zeolite