

载银沸石抗菌剂的研究进展

李婷, 钟泽辉

(湖南工业大学, 株洲 412007)

摘要: 介绍了银系抗菌剂的特点, 综述了载银沸石抗菌剂的发展动态, 并深入总结了其抗菌机理、制备影响因素及研究中存在的问题, 为载银沸石进一步应用到纸包装材料上提供参考。

关键词: 无机抗菌剂; 载银沸石; 纸包装材料

中图分类号: TB484.1; TS206.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2011)03-0107-03

Development Progress of Silver Loaded Zeolite

LI Ting, ZHONG Ze-hui

(Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, China)

Abstract: The characteristic of silver antibacterial agent was introduced and the development trend of silver loaded zeolite was summarized. The antibacterial mechanism, influencing factors on preparation, and existing problems were analyzed. The purpose was to provide reference for application of silver loaded zeolite in paper packaging material.

Key words: inorganic antibacterial agent; silver loaded zeolite; paper packaging material

近年来,关于微生物破坏包装商品导致严重后果的报道层出不穷,这不仅造成了商品的腐败变质,缩短了食品的货架寿命,甚至还威胁到了人类健康和环境安全。随着科技的日新月异,抗菌材料受到了人们越来越多的关注。目前,国内外许多科研人员都对抗菌材料的核心成分——抗菌剂进行了研究,载银沸石抗菌剂也是其中的一大热门研究课题^[1]。笔者就载银沸石抗菌剂的特点、研究动态、抗菌机理、制备中的影响因素及尚存问题进行综述。

1 无机抗菌剂

根据其来源常将抗菌剂分为天然、有机和无机抗菌剂 3 类,其中天然抗菌剂中研究较多的有壳聚糖和山梨酸等,这种抗菌剂安全环保且抗菌性好,但由于其耐热性差、药效期短且生产条件有限,难于实现产业化。有机抗菌剂虽然克服了天然抗菌剂的一些缺陷,且杀菌力强、杀菌迅速、价格便宜,但其耐热性差、易产生耐药性、毒性大,使用中存在严重的安全隐患。

因此,安全耐热、耐久且缓释性好的银系无机抗菌剂,成为了当前的研究热点。研究如何克服银系抗菌剂的价格较贵、银易变色和抗菌迟效等问题^[1],已成为牵制无机抗菌剂发展的重要因素。

无机抗菌剂中普遍采用银、铜和锌 3 种金属作为抗菌成分,但由于铜有颜色和残留问题存在,锌的抗菌效力不强,故在抗菌金属离子中抗菌性能最强的银成为了无机抗菌剂中重要的抗菌成分。同时,银作为人体微量元素之一,将其添加到包装材料中不仅不会对人体构成危害,而且可以延长产品的货架寿命。银系抗菌剂中的载体材料主要采用沸石、二氧化硅、二氧化钛、粘土、磷酸盐等。其中,沸石这种矿石在我国储存十分丰富,无毒无害,吸附性能、离子交换性能和催化性能优异,并且沸石结构中阳离子 K 和 Ca 等与硅(铝)氧四面体骨架的联系很弱。在某些条件下,这些阳离子间可相互取代而不破坏沸石结构,只是晶胞常数会略有变化,能广泛用于制浆造纸工业的漂白、二次纤维、造纸填料、特种纸及废水处理等领域^[2-3]。

收稿日期: 2010-09-20

作者简介: 李婷(1987—),女,湖南株洲人,湖南工业大学硕士生,主攻功能型包装材料。

通讯作者: 钟泽辉(1970—),男,湖南株洲人,博士,湖南工业大学教授,主要研究方向为印刷图形与图像处理、包装印刷新材料。

2 载银沸石的抗菌机理

无机抗菌剂的抗菌机理一直倍受争议,目前主要为金属离子接触反应杀菌和催化反应杀菌这两大假说的对立。其中接触反应杀菌是指银离子与细菌中蛋白质中的巯基发生反应,使细菌的固有成分遭到破坏或产生功能障碍而导致细菌死亡。当菌体失去活性后,银离子又从菌体中游离出来,实现持久抗菌。催化反应杀菌是以银离子作为催化活性中心,并与纳米级颗粒激活水分子和空气中的氧,利用产生的羟基自由基和活性氧离子来破坏细菌增殖实现抗菌^[4]。

3 载银沸石制备的影响因素

离子交换法制备载银沸石的影响因素很多,就沸石的种类而言,不同种类沸石结构千差万别,其交换度、交换容量、交换效率和交换选择性等指标也各不相同。如沸石中 Si/Al 比值越高,置换 Si^{3+} 的 Al^{3+} 越少,为平衡电荷进入沸石孔道中的阳离子越少,离子交换量越少。另外,对于同种类型不同粒径的沸石,其交换性能不同;沸石孔道中存在一些可溶于酸的杂质,能致使沸石孔道阻塞而降低交换性能^[5]。此外,硝酸银溶液浓度、反应固液比、pH 值、搅拌温度、搅拌时间等条件都对载银量存在很大影响。

4 载银沸石的研究动态

对载银沸石最早进行的研究应用,是日本的一家公司将其运用到了工业催化中,而后越来越多的工业用抗菌剂都纷纷采用载银沸石^[6-7]。目前,这种抗菌剂依然是工业生产中应用最多的。基于其安全环保性,研究其在食品和药品等安全性要求较高的包装中的应用,具有深远意义。

近年来,国内外很多学者对载银沸石运用到不同包装材料中的性能进行了研究。其中,杨飞等人^[2]探讨了最佳制备工艺下载银沸石的制备,并分别研究了浆内添加和表面涂布下抗菌纸的物理机械性能和印刷适性。结果表明,载银量高达 5.38% 的抗菌剂制备的抗菌纸,不仅对大肠杆菌有较好的抑制作用,而且对纸张性能,比如耐破度、抗张强度、厚度等影响不大,只有白度稍稍下降,其他性能均保持良好。这一研究极大地推动了抗菌纸的研究,为进一步研究抗菌纸提供了有利的参考。另外,载银沸石还广泛用于塑

料、纤维、玻璃、陶瓷和不锈钢等材料中^[8]。高向华等人^[9]将预处理后的载银沸石与聚丙烯混合挤出得到了抗菌母粒,再将抗菌母粒和聚丙烯制得抗菌塑料,并深入探讨了抗菌剂的添加量对塑料抗菌性能的影响,以及塑料中抗菌剂的分散性和抗菌塑料的性能,指出了含 1% 抗菌剂的抗菌母粒在塑料中分散性和力学性保持良好,且对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有显著的杀菌效力。弓太生等人^[10]探讨了鞋用缓释型载银沸石抗菌剂制备中,硝酸银浓度、pH 和温度等工艺参数对载银量的影响,并用抑菌圈法研究了抗菌剂的抗菌性能。实验表明浓度为 0.1 mol/L AgNO_3 溶液,在反应温度为 60 °C, pH 值为 7 时,制备的抗菌剂添加到鞋用材料中对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌性能良好。崔立华等人^[11]研究得出了制备载银沸石的最佳工艺条件,并用抗菌剂改性 PET 纤维。当抗菌 PET 纤维中抗菌剂的含量为 3% 左右时,对大肠杆菌、八叠球菌、枯草杆菌抗菌效果优异。Yi Zhang 等人^[12]研究了运用微波加载制备载银沸石,并运用 MIC 定量检测了载银沸石对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和枯草芽孢杆菌的抗菌效果。研究表明,这种方法制备的载银沸石与传统的方法相比产品的性能更优越,是一种强效杀菌剂。Catalina Marambio-Jones 等人^[13]对包括纳米银颗粒、稳定银盐、载银沸石和聚合物和金属氧化物复合材料等的抗菌性能进行了评价,并介绍了银离子接触抗菌机理,指出了当前研究的不足,即缺乏对银纳米材料稳定性(包括团聚、溶解和重新沉淀)的表征。最后,该研究还指出,加强考察银纳米材料制成的成品对人体和环境的影响的研究刻不容缓。Kelly R. Bright 等人^[14]考察了载金属离子沸石粉末对冠状病毒 229E、猫传染性腹膜炎病毒(FIPV)和猫杯状病毒 F-9 的抗病毒性能。结果表明,载银铜沸石不仅对上述 3 种病毒有明显的抑制作用,而且这种抗病毒剂对包膜和非包膜病毒均有效,因而可广泛用于抑制病毒传染和病毒引起的疾病的传播。

载银沸石不仅应用范围广,而且大批学者正在深入研究不同的工艺条件下其性能的变化情况。其中,侯文生等人^[15]研究了热处理对载银 4A 沸石抗菌性能的影响。结果表明,这种抗菌剂可耐 500 °C 的高温,并且随着温度的升高,载银量减小,抗菌性能降低,抗菌剂白度下降。杨飞等人^[16]运用 AR550 流变仪研究了涂布抗菌纸中,载银沸石对典型造纸涂料流变性能的影响。研究表明,抗菌剂不但不会对涂料流变性能产生负面影响,反而会在一定程度上降低稠度

系数和表观黏度;并且添加载银抗菌沸石后涂料仍具有剪切稀化特性,弹性贮存模量也有一定的降低,而黏性损耗模量与损耗角 δ 变化不大。戴晋明等人^[17]对载银锌 4A 沸石抗变色性能进行了研究。实验表明增加载银锌沸石抗菌剂中锌离子的含量,减少银离子的含量对抗菌性能影响不大,并可以大大改善其抗变色能力。当银含量为 0.41%,锌含量为 3.83%时,成本、抗变色和抗菌性能 3 者均达到最佳。

另外,在纳米科技和包装材料多功能化的驱动下,载银沸石抗菌剂的结构和组分越来越多元化。通过纳米科技结合金属离子复配抗菌的载银—锌、载银—铜、载银—锌—铜复合抗菌剂等不断呈现在人们的视野中,这些技术的综合应用将为载银沸石的研究带来全新的变革。

5 结论

目前,虽然实验室关于载银沸石的研究已经很多,但载银沸石中银易氧化变色的问题一直还未得到根本解决,且抗菌性能和制备成本对沸石中负载的银离子含量依赖较大;载银沸石制备条件苛刻,避光操作条件难以完全达到,且载银沸石易发生团聚和氧化;载银沸石的抗菌性能检测问题还缺乏严谨的标准;载银沸石抗菌材料在食品用纸包装材料中的迁移研究还有待深入。因此着手解决这些难题,能极大地促进载银沸石抗菌材料的应用,提高包装材料的安全性,从而更好地服务人类。

参考文献:

- [1] 金宗哲. 无机抗菌材料及应用[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
- [2] 杨飞. 造纸用无机载体抗菌沸石及抗菌纸的研究[D]. 广州:华南理工大学,2007.
- [3] 张术根,申少华,李酃. 廉价矿物原料沸石分子筛合成研究[M]. 长沙:中南大学出版社,2003.
- [4] 韩秀秀,何文,田修营,等. 银系无机抗菌材料抗菌机理及应用[J]. 山东轻工业学院学报,2010,24(1):25-27.
- [5] 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):1-3.
- [6] KANAN S M, KANAN M C, OATTERSON H H. Photoluminescence Spectroscopy as a Probe of Silver Doped Zeolites as Photocatalysts[J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science,2003(7):443-449.
- [7] SEIJGER G B F, NIEKERK P van Kooten, KRISHNA K, et al. Screening of Silver and Cerium Exchanged Zeolite Catalysts for the Lean Burn Reduction of NO_x with Propene [J]. Applied Catalysis B:Environmental,2003,40:31-42.
- [8] 魏华,许文才,李东立. 抗菌技术及其在包装行业中的应用[J]. 包装工程,2008,29(10):131-133.
- [9] 高向华,许并社,魏丽乔,等. 银型沸石抗菌剂的制备与性能研究[J]. 太原理工大学学报,2008,29(5):455-458
- [10] 弓太生,曹云红,李方. 鞋用缓释型载银沸石抗菌剂的制备与抗菌性能初探[J]. 中国皮革,2005,34(9):24-26
- [11] 崔立华,马辉,徐德增. 用银离子沸石改性 PET 抗菌纤维的研究[J]. 聚酯工业,2010,23(2):18-21
- [12] ZHANG Yi, ZHONG Sheng-liang, ZHANG Mai-sheng, et al. Antibacterial Activity of Silver-loaded Zeolite A Prepared by a Fast Microwave-loading Method[J]. J Mater Sci,2009,44:457-462.
- [13] MARAMBIO-JONES C, HOEK E M V. A Review of the Antibacterial Effects of Silver Nanomaterials and Potential Implications for Human Health and the Environment[P]. J Nanopart Res,2010(12):1531-1551.
- [14] BRIGHT K R, SICAIROS-RUELAS E E, GUNDY Patricia M, et al. Assessment of the Antiviral Properties of Zeolites Containing Metal Ions[J]. Food Environ Virol,2009(1):37-41.
- [15] 侯文生,贾虎生,张颖,等. 热处理对载银 4A 沸石抗菌剂抗菌性能的影响[J]. 材料热处理学报,2005,26(3):79-81.
- [16] 杨飞,陈克复,杨仁党,等. 无机载银抗菌沸石对涂料流变性能的影响[J]. 中华纸业,2010,31(2):32-38.
- [17] 戴晋明,侯文生,魏丽乔,等. 载银锌 4A 沸石抗菌剂变色性能的研究[J]. 无机材料学报,2008,5(23):1011-1015.
- [26] CHEN Liang-Hsuan, KO Wen-Chang. Fuzzy Approaches to Quality Function Deployment for New Product Design [J]. Fuzzy Sets and Systems,2009,160:2620-2639.
- [27] 于江,沙乃兵. 产品包装评价体系模型及其应用[J]. 包装工程,2008,29(3):100-102.
- [28] 苗治国,郑全成. 建立商品包装评价指标体系[J]. 上海包装,2008(3):11.
- [29] KS A 1005-1996,消费包装空间比例计算方法[S].
- [30] GB/T 16716-1996,包装废弃物的处理与利用——通则[S].
- [31] GB 19855-2005,月饼[S].
- [32] GB 23350-2009,限制商品过度包装要求 食品和化妆品[S].

(上接第 95 页)