

综合评述

金属离子抗菌剂的应用现状及前景展望^{*}

胡发社¹, 李博文¹, 郑自立², 赵 伟³

(¹中国地质大学, 北京 100083)

(²北京市建筑材料科学研究院, 北京 100041)

(³北京市石景山区卫生防疫站, 北京 100043)

摘要 本文主要论述由无机载体(主要为天然或人工矿物)中加入抗菌金属离子(主要为 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等)或直接由抗菌金属离子制成的金属离子抗菌剂在国内外的应用情况、应用前景, 并进一步提出了在应用中存在的一些有待解决的问题。

关键词 金属离子抗菌剂 应用 前景

中图分类号 :TF111.31⁺1 **文献标识码** :A **文章编号** :1000-6532(2000)04-0028-05

1 前言

抗菌剂根据抗菌的有效成分可分为无机

抗菌剂和有机抗菌剂(见表1)。目前, 有机抗菌剂被广泛应用在大多数抗菌材料中, 其具有很强的抗真菌效果, 但是抗细菌效果差,

*** 北京市自然科学基金资助项目**

收稿日期 :1999-12-13 2000-01-15 改回

作者简介 胡发社(1975-),男,中国地质大学新型矿物材料专业硕士研究生
万方数据

耐热性等稳定性低(使用温度低于 300℃),分解产物或挥发产物对人体可能有害。而且,近年来由于耐药性的病原性细菌的出现,限制了有机抗菌剂的使用。无机抗菌剂是基于利用银、铜、锌等金属离子或氧化物或一些光催化材料(TiO₂、ZnO₂ 等)等无机物具有的抗菌力发挥抗菌、杀菌作用的抗菌剂,具有抗

菌性强、耐高温、稳定性和安全性好等特性,所以近年来,特别是在日本,无机抗菌剂已逐渐获得广泛应用。本文主要论述由无机载体中(主要为天然或人工矿物)加入抗菌金属离子(主要为 Ag⁺、Cu²⁺、Zn²⁺ 等)或直接由抗菌金属离子制成的金属离子抗菌剂在国内外的应用情况、应用前景及存在的问题。

表 1 抗菌剂的类型

抗菌剂	有机抗菌剂	酚类、醛类、醇类、羧酸类、苯并咪唑类等
	无机抗菌剂	光催化抗菌剂(TiO ₂ 、ZnO ₂ 等)
		金属离子抗菌剂(Ag ⁺ 、Cu ²⁺ 、Zn ²⁺ 等) 金属氧化物抗菌剂(AgO、CuO、MgO、CaO 等)

2 金属离子抗菌剂的应用

添加了抗菌剂而开发研制的产品为抗菌材料。国际上,对于金属离子抗菌剂的研制与开发应用,日本与美国走在前面,特别是日本,代表了该领域的研究状况。

2.1 在日本的应用

1983 年日本品川燃料公司最早开始研制沸石抗菌剂,掀起了以非金属矿物为载体,以金属离子为抗菌物质,研制生产新型无机金属离子抗菌剂的热潮。1991~1995 年期间金属离子抗菌剂生产厂商迅速发展到了 100 多个,产品主要涉及到树脂、薄膜包装材料、纤维、水净化与气、液体过滤材料、食品容器、日用品、食品机械、医用材料、陶瓷、涂料等。

在纤维制品方面,田尻浩二^[1]将载有银离子的沸石、磷酸盐等金属离子抗菌剂加入聚酯聚合物中混炼。通过拉丝制成抗菌聚酯纤维,添加 1% 抗菌剂的产品对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌的杀灭率可达 90% 以上。在塑料方面,山田善一等^[2]将颗粒度为 0.1~0.2μm 的金属离子抗菌剂喷雾液喷涂于塑料模具表面,在塑料成型过程中,抗菌剂嵌入制品表面,由此制成的塑料制品由于大大减少了抗菌剂的用量,降低了制品的成本,同时具有持续的抗菌效果,可用于厨房、厕所、医

院等易受细菌感染的场所。而在过滤材料方面,太平化学产业株式会社研制的抗菌活性炭是将活性炭和磷酸盐抗菌剂用有机粘结剂粘结,然后在 800℃ 下赋活,这种具有明显抗菌效果,同时所释放的金属离子含量在安全范围内的抗菌活性炭,可广泛应用于净水器,贮水槽、加湿器等生活用水设备中。金属离子抗菌剂在陶瓷制品方面的应用更为广泛,杉浦晃治等^[3]将含有金属离子抗菌剂的浆料涂在陶瓷器金属材料表面,烘干后在 1000℃ 下烧成,可制得抗菌珐琅制品,在 27℃ 下,3d 的接触时间,对大肠杆菌的杀灭率可达 99.9% 以上。将木材浸渍于含金属离子抗菌剂的溶液中,烘干后,由于木材毛细管中沉淀有金属离子细小颗粒而具有抗菌性能,这种抗菌木材可被安全地应用于日常生活用品及家电产品中^[4]。

近年来研制的金属离子抗菌剂,一般来说,都能较为广泛地同时应用于多种产品中,实现一剂多用。如三菱纸公司用银、铜金属离子纤维中的硫氮化合物共同结晶形成的金属离子抗菌剂,由于金属离子的低溶出性和缓释性,使其具有长久的抗菌、杀菌作用;该抗菌剂还具有广谱抗菌性,能杀灭 O-157、流行性感病毒,被广泛应用于纸、无纺布、空气过滤器、液体过滤器、建筑材料、农业、园艺

等方面。在日本,金属离子抗菌剂产品研制的主要生产厂家及商品类型见表 2。

2.2 在美国的应用
在西方国家特别在美国,金属离子抗菌

表 2 日本金属离子抗菌剂的主要生产厂家

公司名称	商品名	抗菌有效成分	稳 定 性
石塚硝子	イオンビュア	银系抗菌玻璃	耐热、光
钟 纺	バクラキラ-	银系沸石、银系铝硅酸盐	耐热、光、酸
サンキ	アバサイザ	银系磷酸钙	耐热
产业振兴	キングツシユ	银系人工沸石	
品川燃料	ゼオミツク	银系沸石	耐热、光、酸、碱、耐候性
太平化学产业	シルバ-エ-ス	银系磷酸锌、磷酸钙	耐热、光、碱
日本电子材料	パケラノン	以多孔性硅胶为基体的无机抗菌性凝胶	
东亚合成	ノバロン	银系、锌系磷酸锆	耐热、酸、碱
新东レ陶瓷	抗菌陶瓷	银系磷酸钙	耐热、光、碱
Maxell	抗菌磁带	银系树脂	耐热、光、耐候性
松下电器产业	AMENITOP	银	
	Feelfresh	载银、铜等金属离子的丙烯酸纤维	耐候性
TOYOBO	Bioguar d-N	混合了银系陶瓷粉的尼龙丝	耐热、光、酸、碱、耐候性
住友大阪水泥	AM-15	银系陶瓷	

* 部分资料引自日本《防菌防微剂字典——制剂篇》,其余为因特网上检索资料。

剂的研制主要集中在银或银的化合物胶体方面。早期的银产品是 Crede 公司生产的银离子胶体药膏,在伤口和皮肤病治疗中得到应用。几年后,A. C. Barnes 开发了一种性能温和的银蛋白,具有有效的局部抗传染性。1928 年主要产品有 Black silver、Fissan silver、Movidyn and O-silver,这些产品能从伤口或饮用水中去掉细菌和病毒。60 年代大约有 22 种银及其化合物形成的抗菌剂,能安全地在人体上大范围地应用(如烧伤)。近年来,AIM 公司研制的一种商品名为 Real Earth 的银胶体抗菌剂主要含有银的螯合物、钠、钾、钙的电解质,能被安全地应用于医学上,作为一种药剂起到消炎作用而无副作用。另一方面,金属离子抗菌剂主要是应用在液体过滤器上,1993 年,Charls F. Heining 等研制了由表面载有银离子的氧化铝形成的水过滤器,能有效地对饮用水或游泳池用水进行杀菌处理^[5];近年来,Aqua Freshe 公司开发的名为 Aqua Freshe 的液体过滤器,利用银离子代替 KDF,使过滤器在过滤杂质时

兼有抗菌性能,这大大改善了传统液体过滤器的使用性能。

2.3 在国内的研制与应用

在国内,金属离子抗菌剂正在处于研制之中,近几年,这种新型的抗菌剂在有些领域开始得到应用,主要综述如下。

1. 陶瓷制品

马铁成等^[6]在搪瓷底釉、面釉中各加入 1.5% 的磷酸银,烧成温度约 940℃,制成的杀菌搪瓷具有杀菌效果良好、耐久、经过酸碱液浸泡仍具有杀菌性能等特性。中国建筑材料科学院近年来与广东佛山园林陶瓷厂、山东美林陶瓷厂等联合开发了抗菌面砖、卫生陶瓷产品,是在陶瓷釉中引入远红外材料及 AgNO₃ 制成保健抗菌陶瓷,并在产品中引入过渡金属离子、稀土离子和分子,使产品向集抗菌、自洁、保健于一体的方向发展。

2. 有机纤维制品

以沸石、硅藻土、粘土为载体制成含 Ag⁺、Cu²⁺、Fe³⁺、Mg²⁺ 等金属离子的抗菌剂,以 15% 的重量添加于尼龙 612 原料中,

用传统的方法造粒和拉丝可制成具有长效抗菌尼龙牙刷丝^[7]。将棉等纤维织物经化学和物理方法处理,使超细粒的银牢固地附着在织物的纤维上,可制得具有广谱抗菌性能和安全性能的抗菌织物,适合皮肤和粘膜的外敷。

3. 塑料制品

利用硅胶、沸石、氧化铝等作载体制成含银、锌等金属离子的抗菌剂,用低分子聚乙烯蜡作为抗菌剂的分散剂,并在聚乙烯原料中加入氯化钙或碳酸钙防止聚乙烯发黄变色,经混合搅拌制成具有较强抗菌性能的抗菌聚乙烯产品,用含有青霉菌的菌液涂匀在该产品上,放入 25℃ 培养箱内培养 60h,则杀菌率达 99.81%。

4. 涂料

张文钲、丰卫军等^[8]研制的载银抗菌涂料,由 1~3 μm 超细粒载银硅酸盐和聚乙烯醇缩丁醛组成,以 1g/m² 的喷涂量喷涂在卫生纸上,凉干后 7h 可杀灭 99.99% 大肠杆菌与金黄色葡萄球菌;而由载银磷酸锆与聚乙烯醇水溶液组成的抗菌涂料,将其喷在卫生巾上,7h 后可杀灭大肠杆菌与金黄色葡萄球菌 99.999%。

5. 其他方面

西安康旺抗菌制品有限责任公司近年来研制开发了银系固体杀菌添加剂,可广泛添加到 PE、PP、纤维、纸、陶瓷等制品中,并相继推广了妇康宝、口炎灵、医用消毒剂等银离子抗菌产品。青岛海尔集团则把无机抗菌剂应用到家电中,生产出新一代无氟抗菌、集环保与保健于一体的海尔冰箱。

3 金属离子抗菌剂的开发与前景

美国《WHO》杂志 1996 年度统计数字表明,1995 年全世界死亡人口为 5 200 万,其中因细菌感染造成的死亡人数为 1 700 万。另外,近年来在日本出现了具有耐药性很强的 MRSA(耐新青霉素 II 金黄色葡萄球菌);

1996 年夏季出现了病原性大肠菌(O-157)引起集体食物中毒并且有死亡病例的事件等。可见,如何研制出一种切实可行的抗菌剂,来有效地抑制病原细菌的传播是摆在人类面前的一个难题。

与有机抗菌剂相比,金属离子抗菌剂一般都具有以下优点:较强的抗菌能力(特别是银离子),具有广谱抗菌性能,并且对于金属离子抗菌剂,细菌不易产生抗菌性突变,安全性较好。研究表明^[9]:银等金属离子抗菌剂急性毒性(LD₅₀)大于 2 000mg/kg;皮肤一次刺激性呈无刺激反应;基因突变呈阴性。与易挥发的有机抗菌剂相比,金属离子抗菌剂耐久性一般较好。而且,对于金属离子抗菌剂来说,其分离温度一般均大于 500℃,热稳定性显然比有机抗菌剂(一般小于 300℃)好,这在很大程度上扩大了其应用范围。

在日本,金属离子抗菌材料已从研制进入生产,1996 年产量达到 150t,1997 年 400t,预计 21 世纪初的年产量为 1 000t 以上。我国目前抗菌材料市场还不小,但随着人民生活水平的提高和健康环保意识的增强,抗菌剂和抗菌材料市场在 21 世纪将会得到很大发展,与人们日常生活直接相关的所有材料预计都要考虑健康和对环境的影响。据估计,我国抗菌剂在塑料、涂料、陶瓷和纤维等行业中的需求,按其总产量的 50% 用户计算,需要量即达 1.3 万 t/a。显然,新型的金属离子抗菌剂具有很大的潜在市场。

4 存在的问题及其改进途径

金属离子抗菌剂虽然表现出抗菌能力强、耐高温、稳定性好、安全性好等特点,但在应用中还存在如下几个问题有待研究。

1. 普遍使用的抗菌剂中金属离子为银,使用时添加量大(1%~3%),产品成本较高。改进办法:将抗菌剂用于比表面积大的制品中,使其露出表面而不致被‘埋没’在内部;开发非银离子型无机抗菌剂,如 Zn²⁺、Cu²⁺ 离

子抗菌剂。

2. 抗菌剂中 Ag^+ 不稳定, 容易转化为金属银。虽然金属银也具有抗菌性, 对抗菌剂抗菌性能没有多大影响, 但这会导致抗菌剂变成黄色、黑色, 限制了使用。在抗菌剂添加到高分子树脂中时, 结晶银的水分吸附性能、与有机物反应的性能以及催化特性, 也是有待解决的问题^[9]。使用银的化合物代替 Ag^+ 在一定程度上可以有效地解决这一问题(如住友水泥公司的研究人员在 $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 抗菌玻璃中用 Ag_3PO_4 代替 Ag^+ , 使银离子稳定下来, 以改善其变色程度; Fumihiko Ohashi(1992) 用 2,2'-联吡啶或 1,10 菲罗啉银的络合离子代替 Ag^+ 制成的膨润土抗菌剂相对稳定^[10])。

3. 在抗菌材料研制过程中, 即使是银的化合物也容易与有机物反应而变黑, 特别在抗菌剂添加入树脂, 成型加工塑料制品时受热与其他添加剂反应, 使成型品变黄、变色。所以, 在应用中应尽量避免与含磷含硫等容易引起黄变的其他添加剂并用, 或添加特种试剂抑制变色(如东亚合成化学公司为防止抗菌剂与 ABS、PP 等复混时变色, 在复混时添加了 ZnO 、 TiO_2 、表面活性物质、无机离子交换剂 在生产抗菌纤维时还用甲基苯并二唑盐、草酸等防变色剂, 起到了较好的抑制变色作用)。

4. 抗菌剂制品的使用环境与含食盐食品或其他含 Cl^- 的物品接触时, 因为银离子与氯离子反应而降低抗菌性。

5. 抗菌剂中 Ag^+ 等金属离子的缓释性

也是研究和开发中面临的一大难题。

6. 抗菌剂在抗菌理论和评价技术方面也需要开展深入研究工作。

7. 抗真菌性弱, 使用添加量较大。如何利用抗真菌性的有机物与银离子络合, 研制出防霉抗菌剂有待进一步探讨。

显然, 只要不断改进金属离子抗菌剂在应用中出现的缺陷, 这种新型的抗菌剂, 将会逐渐取代传统的有机抗菌剂而不断提高人们的生活水平和卫生水平。

〔主要参考文献〕

- 1 田尻浩二. 抗菌性纤维的制造方法. 特开平 6—272173, 1994
- 2 山田善一, 等. 银系无机抗菌剂微粒子的水系悬浊液及びその制造方法. 特开平 6—263612, 1994
- 3 杉浦晃治, 等. 抗菌性の陶磁器または珐琅 制品. 特开平 7—165478, 1995
- 4 富冈敏一, 等. 抗菌性处理木材及びその制造方法. 特开平 5—309611, 1993
- 5 Charlas F. Heining, Jr., Providence, R. I. . Method of treating water. USP5352369, 1993
- 6 马铁成, 高文元, 等. 杀菌陶瓷的研究 [J]. 中国陶瓷, 1999, 35(1): 19~21
- 7 田树霖, 蔡惠萍. 具有长效抗菌尼龙牙刷的生产方法. CN1145209A, 1997
- 8 张文钰. 载银抗菌抗霉涂料的应用 [J]. 化工新型材料, 1997(9): 29~30
- 9 内田真志. 银沸石. J. Antibact. Antifung. Agents, 1996, 24(11): 735~742
- 10 Fumihiko Ohashi and Asao Oya. Antimicrobial and antifungal agents derived from clay minerals (II). Applied clay science, 1992(6): 301~311

Application and Prospects of Metal Ions Antibacterial Agents

HU Fa-she¹, LI Bo-wen¹

ZHENG Zi-li², ZHAO Wei³

(¹ China University of Geosciences(Beijing), Beijing, China)

(² Beijing Institute of Building Material, Beijing, China)

(³ Shijingshan Healthful Epidemic Prevention Station, Beijing, China)