

The Study on the Preparation and Anti-Bacteria Functions for Nano-AgI, Nano-CuI and Nano-Ag Particles

Hongtao Li^{1*}, Lina Li^{2,3}, Long Wang¹

¹The School of Chemistry and Life Science, Changchun University of Technology, Jilin

²The College of Chemistry, Jilin University, Jilin; ³The College of Life Science, Jilin University, Jilin

Email: liht@mail.ccut.edu.cn

Received: Mar.13rd, 2011; revised: Apr.13rd, 2011; accepted: Apr.15th, 2011.

Abstract: Using organic solvent in weak polarity as the medium for reaction, we can directly get Nano-Ag, Nano-AgI and Nano-CuI particles. It turns out that those three types of Nano materials have restrain the growth of gram negative bacterium, for instance Escherichia coli, and gram positive bacterium, for instance Staphylococcus aureus, and the ability strengthens with the consistency, when testing the influence of them in the method of filter paper. And these three kinds of Nano materials both have anti-bacteria functions when tested the ability against Escherichia coli and Staphylococcus aureus in planting colony-counting methods. And the ability to restrain gram positive bacterium (Staphylococcus aureus) are as follows: Nano-Ag > Nano-AgI > Nano-CuI; and the ability to restrain gram negative bacterium (Escherichia coli) are as follows: Nano-Ag ≥ Nano-AgI > Nano-CuI.

Keywords: Nano-Particles; AgI; CuI; Ag; Anti-Bacteria Functions

纳米碘化银、纳米碘化亚铜及纳米银的制备及抗菌性能研究

李宏涛^{1*}, 李莉娜^{2,3}, 王 龙¹

¹长春工业大学化学与生命科学学院, 吉林; ²吉林大学化学学院, 吉林; ³吉林大学生命科学学院, 吉林

Email: liht@mail.ccut.edu.cn

收稿日期: 2011年3月13日; 修回日期: 2011年4月13日; 录用日期: 2011年4月15日

摘 要: 采用弱极性有机溶剂作为反应介质, 在有机相中直接制备纳米银、碘化银、碘化亚铜粒子。用滤纸片法分别测定银、碘化银、碘化亚铜三种纳米材料对细菌生长的影响, 结果表明三种纳米材料对革兰氏阴性细菌——大肠杆菌和革兰氏阳性细菌——金黄色葡萄球菌均有抑制作用, 并且其抑菌能力随着浓度的加大而增强。用平板菌落计数法对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌的抑制效果进行了测定, 结果表明这三种纳米材料均有较强的抑菌效果, 对革兰氏阳性菌(金黄色葡萄球菌)的抑菌能力为: nano-Ag > nano-AgI > nano-CuI; 对革兰氏阴性菌(大肠杆菌)的抑菌能力为: nano-Ag ≥ nano-AgI > nano-CuI。

关键词: 纳米粒子; 碘化银; 碘化亚铜; 银; 抑菌性能

1. 引言

纳米粒子因此具有量子尺寸效应、表面效应、小

体积效应、宏观量子隧道效应等本体材料所不具备的特性, 因而对其开发利用, 是制备具有特殊功能的新型材料的良好途径, 特别是生物材料领域^[1-2]。

有关银的抗菌机理^[3-5]，一般认为是因为高氧化态的银的还原电势高，足以使周围空间产生原子氧，原子氧具有强氧化性可以灭菌；银离子缓释后与带负电荷的蛋白质结合，使其变性沉淀；银离子可以强烈地吸引细菌体中蛋白酶上的巯基(-SH)，并迅速与其结合在一起，使蛋白酶丧失活性，导致细菌死亡。由于纳米粒子的表面效应，纳米银粒子的抗菌性能远远大于传统的银离子抗菌剂，其抗菌能力是相应微米银粒子如硝酸银和磺胺嘧啶银的 200 倍以上。

由于纳米银粒子的制备方法较多^[6-7]，不同的制备方法必然影响纳米粒子抗菌性能，研究用非水体系法制备的碘化银纳米粒子、银纳米粒子、碘化亚铜纳米粒子的抗菌性能具有很大的意义。

2. 纳米碘化银、碘化亚铜、银粒子的制备

分别配制浓度为 0.009 mol/l 的硝酸银、碘化钾的乙醇溶液，在 40℃ 的反应温度下进行缓慢、均匀地混合，将反应后的溶液进行固液分离，洗涤后在 110℃ 下进行干燥，即得到纳米碘化银产品。

采用反应温度为 40℃；光照时间 2 mins；乳化剂 OP(辛基苯酚聚氧乙烯醚)的用量为 1.0 ml/L；米吐尔用量为 0.2904×10^{-3} mol/L；对苯二酚用量为 0.2724 mol/L；照度为 15.52lx 的条件下将硝酸银与碘化钾浓度比为 2:1 的乙醇溶液进行均匀混合，光照后通过固液分离、洗涤后在 110℃ 下进行干燥，即得到纳米银产品。

配制浓度为 $0.008 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的碘化钾乙醇溶液及浓度为 $0.0008 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的硫酸铜乙醇溶液，在反应温度为 291.15 K 的条件下以 $2.3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 的加入速度进行混合，将反应后的溶液进行固液分离，洗涤后在 110℃ 下进行干燥，即得到纳米碘化亚铜产品。

3. 纳米碘化银、碘化亚铜、银粒子的表征

将产品采用日本电子株式会社产的 JEM-2000EX 型透射电子显微镜中进行观察，得纳米碘化银、纳米银、纳米碘化亚铜的透射电镜照片如图 1、2、3 所示。

对所制备的纳米银用英国 OXFORD 产的 ISIS-30 0 型能谱仪进行纯度分析，结果如图 4 所示。

将产品用日本理学产 D/MAX2000/PC X 射线衍射仪进行分析，结果如图 5、6、7 所示。

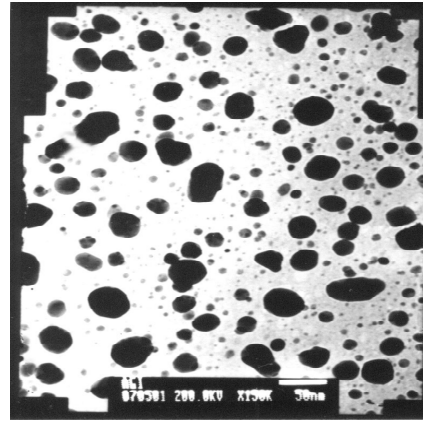


Figure 1. TEM of the nano-AgI particles
图 1. 纳米碘化银的透射电子显微镜照片

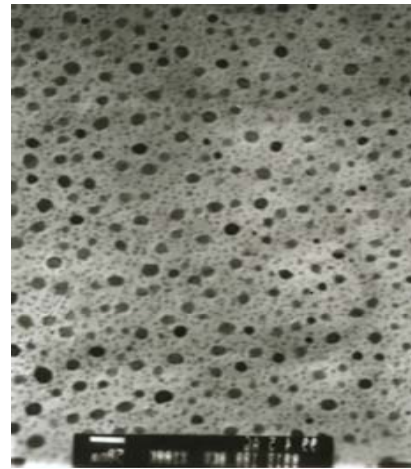


Figure 2. TEM of Nano-Ag particles
图 2. 纳米银的透射电子显微镜照片

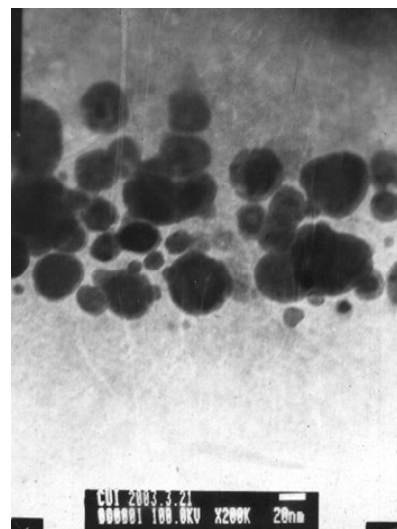


Figure 3. TEM of nano-CuI particles
图 3. 纳米 CuI 的透射电镜照片

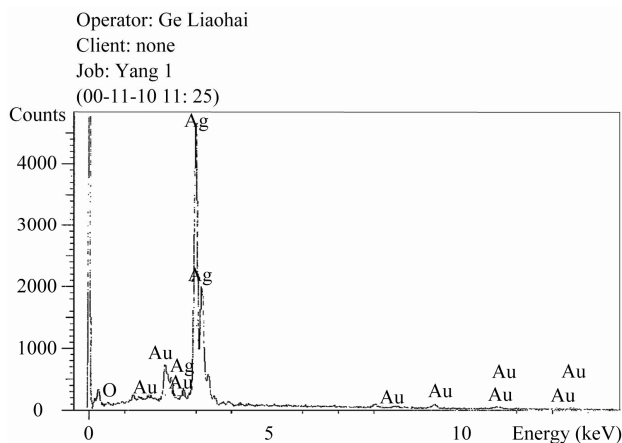


Figure 4. The EDX Photograph of Nansilver Particles
图 4. 纳米银粒子的能谱图

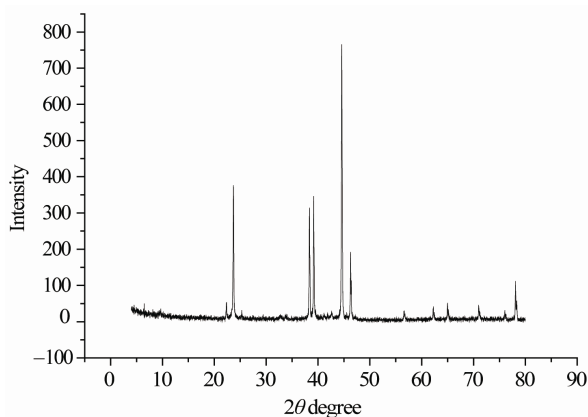


Figure 5. The X-ray diffraction pattern of nano-AgI particles
图 5. 纳米碘化银粒子的 XRD 谱图

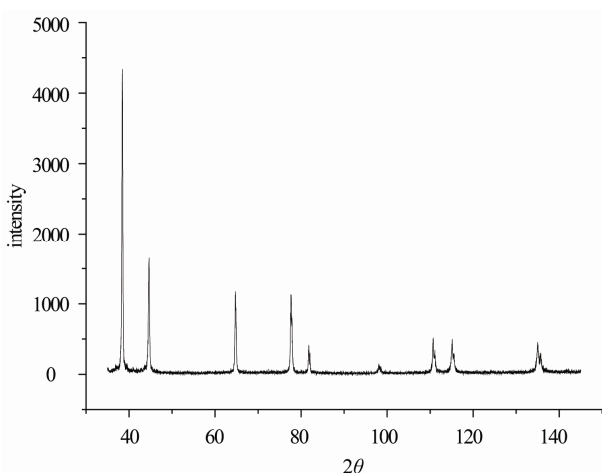


Figure 6. The X-ray diffraction patterns of Nano-Ag Particles
图 6. 银纳米粒子的 XRD 谱图

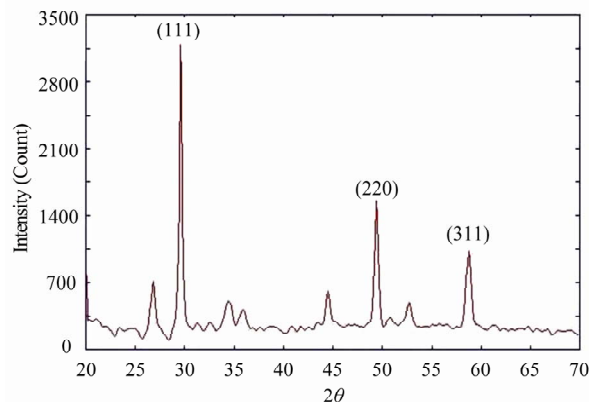


Figure 7. The X-ray diffraction pattern of nano-CuI
图 7. 纳米 CuI 粒子的 XRD 谱图

图 4 表明除银的强峰外, 还含有金(Au)峰, 少量的氧峰, 并未见到其他峰出现, 其中的金峰来自用作衬底的金, 其中的氧峰可能来自空气。由此我们可知, 纳米银产品的纯度达到 98% 以上且不含碳氢类化合物。

4. 纳米碘化银、碘化亚铜、银粒子的抗菌性能研究

a. 滤纸片法测定纳米材料的抑菌作用

(1) 活化菌种: 将待测菌株接种于固体斜面培养基 37℃、12~16 小时培养使其处于对数生长期。用无菌水稀释成菌悬液。

(2) 将已灭菌并冷至 50℃ 左右的牛肉膏蛋白胨琼脂培养基倒入无菌平皿中, 水平放置待凝固。

(3) 用无菌吸管吸取 80 uL 菌液加入到上述平板中, 用无菌三角涂布棒涂布均匀。

(4) 将已涂布好的平板底皿分成 4 份, 除留出一份为对照外, 其余每份内标明一种纳米材料的一种浓度。

(5) 用无菌镊子将已灭菌的直径 8 mm 的小圆滤纸片浸入不同浓度的纳米材料悬浊液中浸湿。

无菌操作将滤纸片贴在平板相应区域, 对照为浸有无菌水的滤纸片。

(6) 将上述贴好滤纸片的含菌平板倒置防于 37℃ 温箱中, 培养 18 小时后取出检查抑菌圈大小。

b. 平板菌落计数法测定纳米材料抑菌率

(1) 取不同浓度的纳米材料悬浊液 40 ul 分别涂布于上述平板培养基上。待水分渗干时使用。

(2) 从上述菌悬液中吸取 0.5 ml 稀释于 4.5 ml 的无菌水中, 依次类推, 稀释至 10~5, 将所得菌悬液涂布于平板上, 37℃培养 18 小时。对照为不加纳米材料的加菌平板培养基。

对所有平板进行计数, 得出抑菌率。

滤纸片法抑菌实验的结果如表 1、2、3、4、5、6 所示。

平板菌落计数法金黄色葡萄球菌抑菌实验的结果如表 7、8、9 所示。

平板菌落计数法大肠杆菌的抑菌实验的结果如表 10、11、12 所示。

Table 1. The diameter of inhibition zone of different nano-AgI concentrations to the staphylococcus aureus

表 1. 不同纳米碘化银浓度对金黄色葡萄球菌抑菌圈直径的影响

AgI 含量/wt%	0	0.1	0.2	0.55
抑菌圈直径/mm	0	12	20	22

Table 2. The diameter of inhibition zone of different nano-AgI concentrations to the Escherichia coli

表 2. 不同纳米碘化银浓度对大肠杆菌抑菌圈直径的影响

AgI 含量/wt%	0	1	2	5
抑菌圈直径/mm	0	10	12	12

Table 3. The diameter of inhibition zone of different nano-CuI concentrations to the staphylococcus aureus

表 3. 不同纳米碘化亚铜浓度对金黄色葡萄球菌抑菌圈直径的影响

CuI 含量/wt%	0	1	2	5
抑菌圈直径/mm	0	9	10	11

Table 4. The diameter of inhibition zone of different nano-CuI concentrations to the Escherichia coli

表 4. 不同纳米碘化亚铜浓度对大肠杆菌抑菌圈直径的影响

CuI 含量/wt%	0	1	2	5
抑菌圈直径/mm	0	8.5	9	12

Table 5. The diameter of inhibition zone of different nano-Ag concentrations to the staphylococcus aureus

表 5. 不同纳米银浓度对金黄色葡萄球菌抑菌圈直径的影响

Ag 含量/wt%	0	0.1	0.2	0.5
抑菌圈直径/mm	0	10	12	16

Table 6. The diameter of inhibition zone of different nano-Ag concentrations to the Escherichia coli

表 6. 不同纳米银浓度对大肠杆菌抑菌圈直径的影响

Ag 含量/wt%	0	0.1	0.2	0.5
抑菌圈直径/mm	0	10	11	15

Table 7. The inhibition yield of different nano-AgI concentrations to the staphylococcus aureus
表 7. 不同纳米碘化银浓度对金黄色葡萄球菌的抑菌率

AgI 含量/wt%	0	0.1	0.2	0.5
菌落数/个	2700	1300	74	0
抑菌率/%	0	51.85	97.26	100

Table 8. The inhibition yield of different nano-CuI concentrations to the staphylococcus aureus
表 8. 不同纳米碘化亚铜浓度对金黄色葡萄球菌的抑菌率

CuI 含量/wt%	0	0.1	0.2	0.5
菌落数/个	2700	578	304	0
抑菌率/%	0	78.59	88.74	100

Table 9. The inhibition yield of different nano-Ag concentrations to the staphylococcus aureus

表 9. 不同纳米银浓度对金黄色葡萄球菌的抑菌率

Ag 含量/wt%	0	0.1	0.2	0.5
菌落数/个	2700	1	0	0
抑菌率/%	0	99.96	100	100

Table 10. The inhibition of different nano-AgI concentrations to the Escherichia coli

表 10. 不同纳米碘化银浓度对大肠杆菌的抑菌率

AgI 含量/wt%	0	0.1	0.2	0.5
菌落数/个	384	6	0	0
抑菌率/%	0	98.43	100	100

Table 11. The inhibition of different nano-CuI concentrations to the Escherichia coli

表 11. 不同纳米碘化亚铜浓度对大肠杆菌的抑菌率

CuI 含量/wt%	0	0.1	0.2	0.5
菌落数/个	384	318	97	70
抑菌率/%	0	17.18	74.74	81.77

Table 12. The inhibition yield of different nano-Ag concentrations to the Escherichia coli
表 12. 不同纳米银浓度对大肠杆菌的抑菌率

Ag 含量/wt%	0	0.1	0.2	0.5
菌落数/个	384	6	0	0
抑菌率/%	0	98.43	100	100

5. 结果与讨论

抑菌圈法实验结果表明这几种纳米材料均对金黄色葡萄球菌及大肠杆菌生长都有较大影响, 其中, 纳米碘化银对金黄色葡萄球菌影响最大, 纳米银次之, 纳米碘化亚铜最小; 纳米银对大肠杆菌影响最大, 纳米碘化银次之, 纳米碘化亚铜最小。平板菌落计数法

表明这三种纳米材料均有较强的抑菌效果，其中对金黄色葡萄球菌的抑菌效果纳米 Ag 较强，纳米碘化银次之，纳米碘化亚铜最小；对大肠杆菌的抑菌效果纳米银和纳米碘化银的抑菌能力较强且持平，纳米碘化亚铜最小。尤其对金黄色葡萄球菌以纳米银的抑菌作用最为明显，属完全抑制，微量的纳米银及纳米碘化银对大肠杆菌的抑制率也在 98%以上，属基本上完全抑制。

由实验结果可得出总体评价为：

对革兰氏阳性菌的抑菌能力为：Nano-Ag > Nano-AgI > Nano-CuI。

对革兰氏阴性菌的抑菌能力为：Nano-Ag \approx Nano-AgI > Nano-CuI。

参考文献 (References)

- [1] 阮建明, 邹俭鹏, 黄伯云. 生物材料学[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 370-373.
- [2] 张阳德, 纳米生物分析化学与分子生物学[M]. 北京: 北京化学工业出版社, 2005: 174-178.
- [3] 金宗哲, 无机抗菌材料及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 79-88.
- [4] 许并社, 纳米材料及应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 439-441.
- [5] 张阳德. 纳米生物材料学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 69-71.
- [6] 张立德, 牟季美. 纳米材料与纳料结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 48-50.
- [7] 黄惠忠. 纳米材料分析[M]. 北京: 化学工业出版社: 2004 (第二版): 328-331.