

新型生物防護材料特性研析

作者簡介

楊福助中校，畢業於陸軍官校正80年班、國防醫學院藥學研究所碩士（86年班）、國防大學理工學院國科所應用化學組博士（98年班），曾任連長、教官、營長，現任職於陸軍司令部化學兵處戰備訓練組。

提要

- 一、本文研究目的是利用竹炭為基材，製備竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料及抗菌織布，探討複合材料之結構特性，並對微生物抗菌性能及毒化物吸附性能進行試驗，期望能應用於軍用個人防護包及防護服等材料，以提升或改良生物防護材料為目標。
- 二、竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料可以完全抑制細菌生長，原因為竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料可能是透過鉬釩磷酸鹽的負電荷與微生物的接觸達到殺滅細菌的結果，惟抑制細菌效果的時間需加長，抑制後即可完全殺滅細菌使其不再生長，從定性及定量實驗結果證實竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料具有良好抗菌效果，可作為抗菌應用材料。
- 三、竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料與2-氯乙基乙基硫醚有產生化學變化，可證明竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料具有氧化催化化學毒劑的能力，且可以再還原使用，有效降低污染問題，我們認為竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料作為生物防護材料是深具發展潛力的研究方向。

關鍵詞：竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料、生物防護材料、負電荷

壹、前言

2001年9月11日美國本土發生有史以來最大規模的恐怖自殺性攻擊事件，在世人震驚之餘，接踵而來的是一連串炭疽信件的攻擊威脅；短短數週內，即發生5例疑似含有炭疽粉末信件而遭受感染導致死亡的案例，造成美國人民極大的心理恐慌，同時也喚起世界各國對生物恐怖行動的關切。另外，隨著新興及再浮現傳染病這幾年來皆引起全球的矚目，並造成社會的恐慌及重大的經濟損失，如香港1997年禽流感全面撲殺雞鴨、美國1999年西尼羅病毒的失控、2003年SARS事件等，均造成全球的驚覺及生命財產的重大衝擊，不得不讓人思考以現有的防疫體系是否足以應付人為蓄意的利用生物戰劑遂行恐怖攻擊。

化學兵負有核生化防護、核化反恐、天然及重大災難救援等任務，面對多元化、新型式化生放核的威脅，應以新思維重新定位在國土安全所扮演的角色，並依安全場景及威脅來源，組建關鍵戰力，建立新的危機處理機制及能力。本文研究目的是利用竹炭為基材製備竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料及竹炭固載鉬釩磷酸鹽抗菌織布，探討竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料結構特性，並對微生物抗菌性能及毒化物吸附性能進行試驗，期望能應用於軍用個人防護包及防護服等材料，以提升或改良生物防護材料為目標。

貳、竹炭及鉬釩磷酸鹽的特性分析

本研究針對材料特性、抗菌特性及其應用蒐集相關文獻，以滿足研究之實際需求，分述如後：

一、竹炭應用範圍方面

本研究使用的竹炭，其粒徑 <10 微米(μm)，屬於中溫炭，由台灣百和工業股份有限公司(Taiwan Paiho)提供。竹炭是一種機能性的環境保護材料，在環境保護、醫療保健、農林畜牧和功能性材料等領域具有廣泛的應用前景(註,,)。

二、多金屬氧酸鹽抗菌相關研究

多金屬氧酸鹽(Polyoxometalates)展現驚人的化學和物理特性，曾被用於催化劑、材料和醫藥等各式各樣的領域(註,,)。

α -Keggin型鉬鈮磷酸鹽($[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$)的多面體表示法(圖1A)，中央淺灰色的(黃色)部分是 PO_4 四面體，深灰色(藍色)部分是3個金屬團 $[\text{M}_3\text{O}_{13}]$ ，原子10-12位於背面，被深灰色3個金屬團 $[\text{M}_3\text{O}_{13}]$ 遮蔽；磷原子在四面體結構的正中心，Oc是2個金屬之共角氧，Oe是2個金屬之共邊氧，Ot是單一金屬的末端氧(註)，為本研究所用 α -Keggin型鉬鈮磷酸鹽($[\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$)多面體模擬表示法(圖1B)。

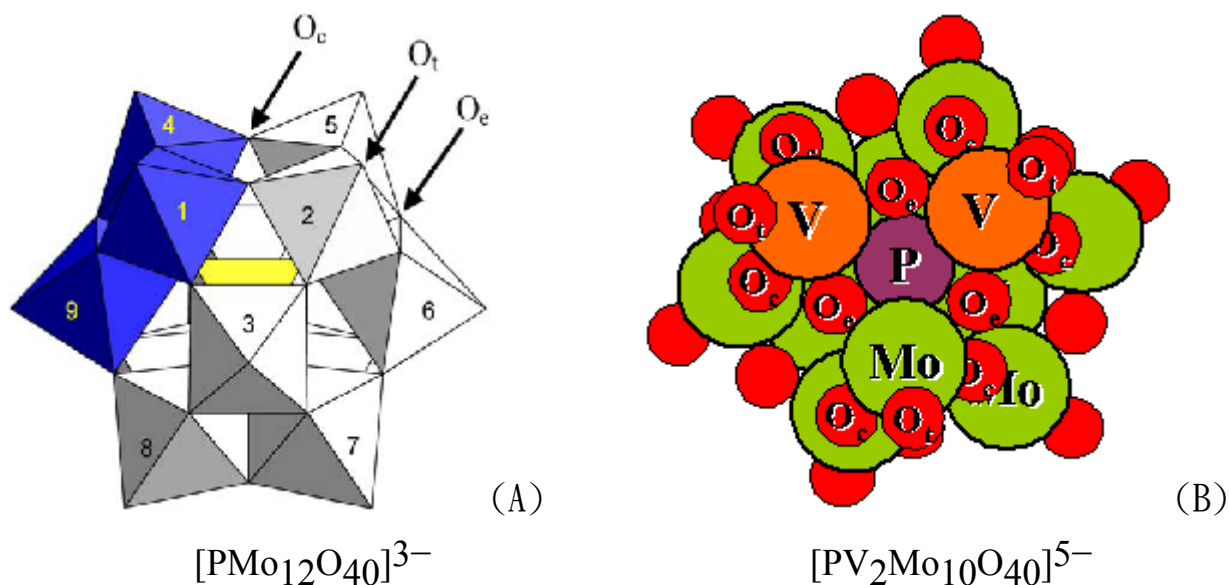


圖1 (A)為 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 的多面體表示法，(B)為 $[\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$ 多面體模擬表示法

資料來源：本研究自繪，參考(註7)。

實際上，多金屬氧酸鹽作為固態催化劑受限於其低溫裂解與低比表面積(1-10平方公尺/克)特性。曾經有些研究使用惰性氣體分散多金屬氧酸鹽，嘗

試增加其比表面積並產生催化作用的活性位置。直到現在，鈦(註)、鋁土(註)、多孔矽石(註)、氧化鋯(註)和碳(註)曾經被作為分散多金屬氧酸鹽的載體，因為催化活性與比表面積及固載雜多陰離子(Heteropolyanion)的熱安定性有關。多金屬氧酸鹽化合物由中心原子和配位原子經橋氧連接，具有特定的空間架構，屬於多核配合物，其催化功能是迄今最重要、最具前途的應用之一，目前應用及研究最為廣泛的屬Keggin型鉬鈳磷酸鹽化合物。具有Keggin結構之鉬鈳磷酸鹽，是選擇性強的催化劑(註)；在酯類水解、Friedel-Crafts和Diels-Alder反應中已被認為是有效的酸催化劑(註)。具環保特性的鉬鈳磷酸鹽既能保持低溫高活性、高選擇性的優點，又克服了酸催化反應的腐蝕和污染問題，並能重複使用，為多功能催化材料，目前已經在實驗室研發和工業生產等方面取得較大的成就(註)。鉬鈳磷酸鹽屬於奈米級材料，光活性高、化學性質穩定、既有氧化還原催化性且具酸催化性、反應條件溫和、不腐蝕設備，以自然光為光源其光催化性能優於紫外光，並且金屬氧酸鹽固載後可實現均相反應多相化，有利於催化劑的重複使用與載體相分離，在光催化法處理有機廢水和光解水製取氫能中有著廣泛的應用前景和環保意義。

三、多金屬氧酸鹽作用機理研究

以多金屬氧酸鹽為光催化劑降解水中有機污染物，相關研究表明均遵循Langmuir-Hinshelwood一級動力學規律(註)，而光催化機理目前尚無一致的見解，生物防護及抗菌機制主要有以下看法(圖2)：(一)多金屬氧酸鹽受光照射後，形成激發態多金屬氧酸鹽；(二)激發態多金屬氧酸鹽和有機污染物直接反應形成帶負電荷多金屬氧酸鹽與有機氧化產物；(三)激發態多金屬氧酸鹽和有機污染物間接反應形成帶負電荷多金屬氧酸鹽、氫氧自由基和氫離子；(四)氫氧自由基和有機污染物反應產生氧化產物；(五)多金屬氧酸鹽再氧化(再生成)反應形成多金屬氧酸鹽及水。

有機污染物

有機氧化產物

二氧化碳、水及無機物

inorg.

光照射

激發態多金屬氧酸鹽

有機氧化產物

帶負電荷

多金屬氧酸鹽

氧，氫離子，金屬離

子、、氧化物等

氧離子及有機物

多金屬氧酸鹽

氧離子，水，氫氣，金屬離子等

圖2 多金屬氧酸鹽光催化機理示意圖

資料來源：本研究自製，參考(註18-19)。

參、實驗部分

本研究方向是以竹炭為基材製備竹炭奈米複合材料對革蘭氏陰性菌-綠膿桿菌及大腸桿菌、革蘭氏陽性菌金黃色葡萄球菌及枯草桿菌(*Bacillus subtilis*)與醫院感染之抗藥性菌-抗二甲氧苯青黴素金黃色葡萄球菌、抗環丙沙星綠膿桿菌(*Ciprofloxacin-resistant Pseudomonas aeruginosa*)及大腸桿菌勝任細胞(*Escherichia coli* JM 109)的抗菌活性亦在研究中確定，以作為發展生物防護材料之評估。

關於竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料之製備流程(註)，係將竹炭粉末以硝酸溶液攪拌1小時先行活化；氮氣狀態下將去水之竹炭粉末沉浸於乙酸乙酯中，水浴加熱至60°C反應3小時。鉬釩磷酸鹽 ($H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$)溶於乙酸乙酯中，並加入上述混合液中持續反應3小時，接著過濾、以乙醇清洗，100°C真空乾燥隔夜，竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料即可製得(圖3)。

活化過程	
------	--

竹炭+硝酸

鉬釩磷酸鹽

竹炭/乙酸乙酯

60°C，3小時，氮氣

真空乾燥100°C

過濾, 清洗
(乙醇)

竹炭

鉬釩磷酸鹽

竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料

增加負電荷及交互作用力	
純化及去硝酸	
掃描式電子顯微鏡圖	

圖3 竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料製備流程

資料來源：本研究自製，參考註20，頁468。

另外，竹炭固載鉬釩磷酸鹽抗菌織布是以不織布為載體，去離子水作為溶劑，加入適量之膠黏劑-聚乙烯醇，室溫狀況下，攪拌均勻後，將竹炭固載鉬釩磷酸鹽浸染於不織布上，烘乾後即可製備出竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料抗菌織布。

掃描式電子顯微鏡和穿透式電子顯微鏡圖用於評估鉬釩磷酸鹽附著在竹炭表面的表面形態和大小分布（圖4），超細且部分聚集的鉬釩磷酸鹽顆粒均勻的分散在竹炭表面，竹炭具多孔洞表面結構（圖4A），鉬釩磷酸鹽顆粒呈現粒狀且幾乎為奈米級大小，其顆粒通常在<100奈米（nm）範圍內（圖4B、D）。竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料的元素成分可由能量-散射X射線定量決定（圖4E），結果顯示隨鉬釩磷酸鹽最初濃度增加而增加。

根據吸、脫附等溫線量測（表1），竹炭具微孔洞（~3.40奈米）與高比表面積（284-317平方公尺/克），值得注意的是竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料的比表面積隨附著鉬釩磷酸鹽含量的增加而減少，主要是由於鉬釩磷酸鹽顆粒阻塞竹炭的微孔洞所導致。

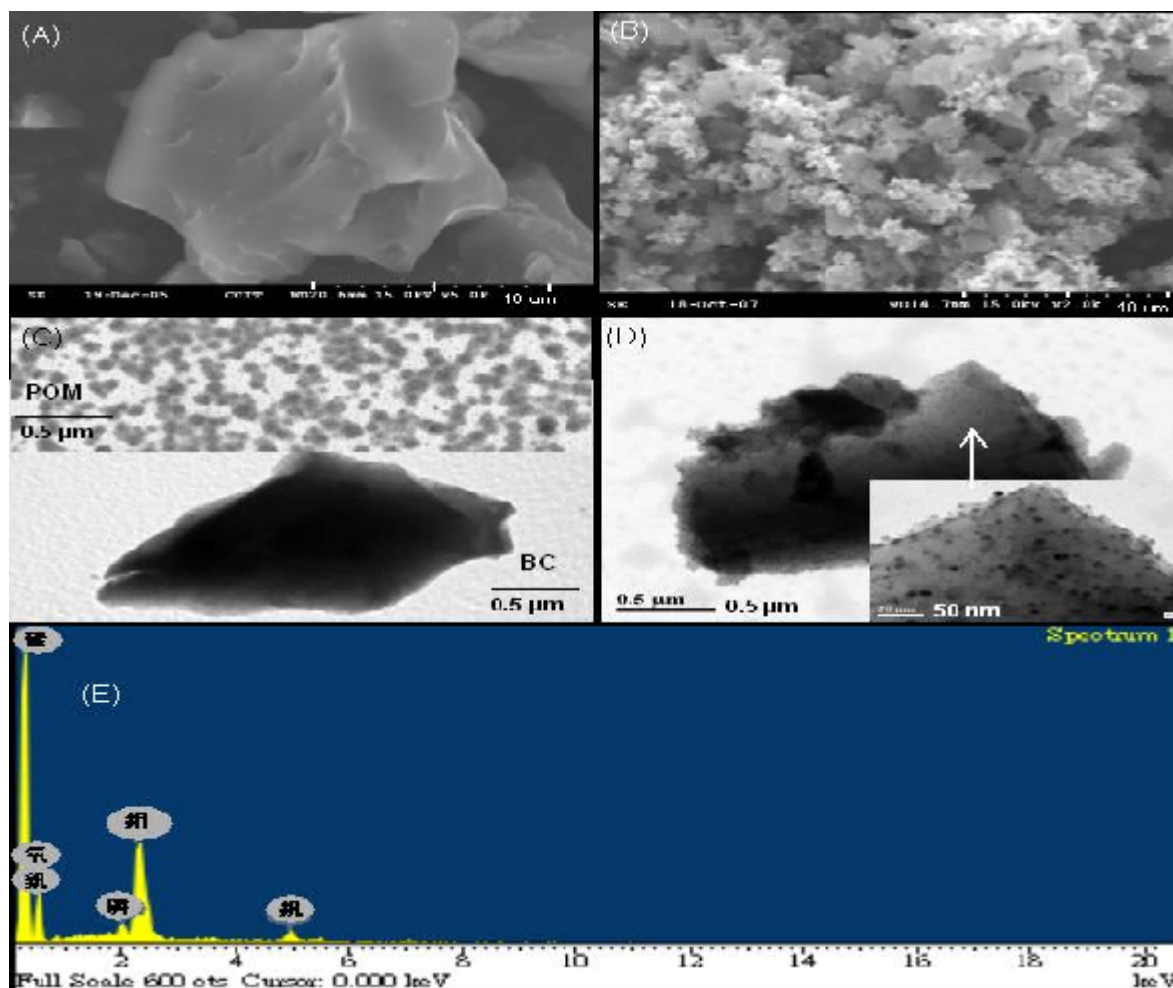


圖4 (A)竹炭、(B)竹炭固載鉬釷磷酸鹽複合材料複合材料之掃描式電子顯微鏡圖；(C)竹炭及鉬釷磷酸鹽、(D)竹炭固載鉬釷磷酸鹽複合材料之穿透式電子顯微鏡圖及(E)竹炭固載鉬釷磷酸鹽複合材料之能量-散射X射線圖

資料來源：本研究自製，參考國防大學理工學院應用化學暨材料科學系吳國輝教授實驗室。

表1 竹炭及竹炭固載鉬釷磷酸鹽複合材料元素成分及比表面積

樣品名稱	元素含量 (wt%)					比表面積 (平方公尺/克)	孔洞直徑 (奈米)
	碳	氧	磷	鉬	釷		
竹炭	86.24	11.11	0	0	0	317	3.39
竹炭固載鉬							

鈳磷酸鹽 複合材料	56. 43	7.30	0.66	18. 73	2.14	105	3.34
--------------	-----------	------	------	-----------	------	-----	------

資料來源：作者研究製表，參考註20，頁469。

其次，圖5為空白不織布及竹炭固載鉬釩磷酸鹽（含量1-3 wt%）抗菌織布之掃描式電子顯微鏡圖，空白不織布之掃描式電子顯微形態呈現出纖維表面光滑無雜質（圖5A），縫隙較大。浸染竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合物後，纖維縫隙變小且有顆粒存在，經能量-散射X射線光譜分析證實為Mo及V金屬顆粒存在（圖5E），且其成分隨著含量百分比增加而遞增(表2)，顯示浸染過程有效地將竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合物塗覆在織布表面。

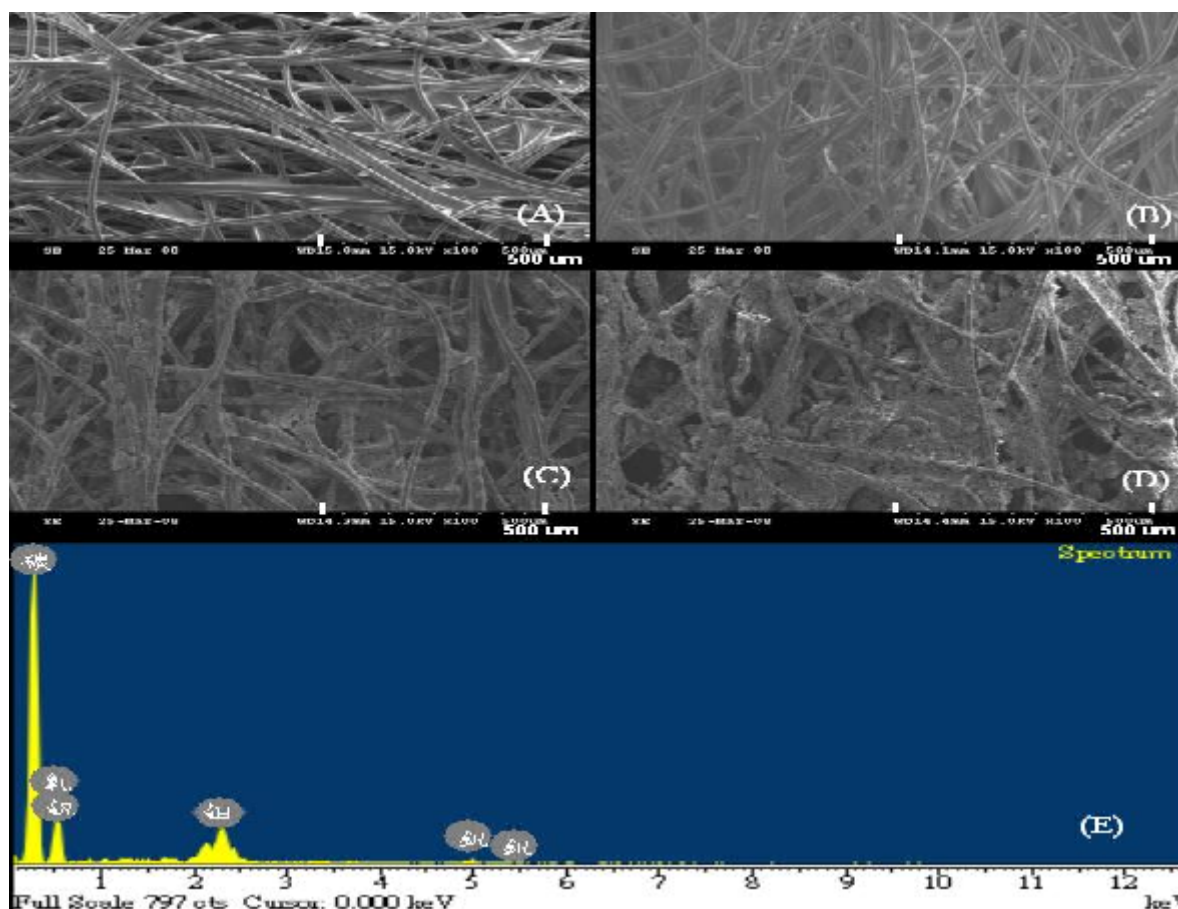


圖5 (A)空白不織布、(B)竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料(1)、(C)竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料(2)、(D)竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料(3)不織布之SEM圖及(E)竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料(1)不織布之能量-散射X射線圖

資料來源：作者研究製表，參考國防大學理工學院應用化學暨材料科學系吳國輝教授實驗室。

表2 竹炭固載鉬釩磷酸鹽（含量1-3 wt%）抗菌織布元素成分

抗菌織布	元素含量(wt%)			
	碳	氧	鉬	釩
竹炭固載鉬釩磷酸鹽(1 wt%)抗菌織布	70.32	28.35	0.86	0.37
竹炭固載鉬釩磷酸鹽(2 wt%)抗菌織布	69.21	26.34	3.60	0.85
竹炭固載鉬釩磷酸鹽(3 wt%)抗菌織布	68.75	22.29	7.76	1.20

資料來源：作者研究製表，參考國防大學理工學院應用化學暨材料科學系吳國輝教授實驗室。

竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料定性及定量試驗，則分別為量測其抑菌圈直徑(註)及最小抑菌濃度值、最小殺菌濃度值(註)。竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料各6毫克/毫升，經過24小時的培育後，對抗上述相關生物活性（抑菌圈），顯然竹炭對抗上述微生物並無任何抑菌圈，然而竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料對抗上述微生物抑菌圈大小隨鉬釩磷酸鹽含量漸增而增大，抑菌圈範圍為9.4-27.0毫米之間（表3），展現特殊的抑制效果。其次，竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料的抗菌織布(2公分×2公分)的相關生物活性（表4）。空白的織布對抗上述7種微生物並不具有抑菌圈，表示沒有抗菌效果，但竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料的抗菌織布其抑菌圈範圍相當明顯，且抑菌圈大小隨竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料的含量漸增而增大，抑菌圈範圍在21.0-26.7毫米之間，表示抗菌織布對抗上述7種微生物具有明顯的抗菌效果。

另外，使用最小抑菌濃度及最小殺菌濃度測試竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料對抗上述微生物的抗菌效力，其最小抑菌濃度介於4-128微克/毫升之間（表5），最小殺菌濃度值則介於16-256微克/毫升之間（表6），透過實驗發現竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料有很強的抗菌活性且不拘於革蘭氏菌，包括抗二甲氧苯青黴素金黃色葡萄球菌、抗環丙沙星綠膿桿菌及大腸桿菌勝任細胞等更難殺死的細菌，其原因可能是由於鉬釩磷酸鹽的高負電荷刺激細胞產生細菌形態上的改變，顯示從桿菌形成粒狀體形態，導致細菌死亡(註)。

表3 竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料抗菌測試之抑菌圈值

細菌名稱	抑菌圈*(毫米)			
	竹炭	竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料		
		(1 : 0.5)	(1 : 1)	(1 : 3)
金黃色葡萄球菌	0	11.4	14.9	21.0

枯草桿菌	0	12.3	14.4	20.9
綠膿桿菌	0	9.4	13.0	19.3
大腸桿菌	0	12.6	15.4	18.6
抗二甲氧苯青黴素金黃色葡萄球菌	0	12.0	18.1	27.0
抗環丙沙星綠膿桿菌	0	10.6	14.4	21.4
大腸桿菌勝任細胞	0	12.3	15.7	22.9

- 取3次平均值，標準差 ± 0.4 毫米
資料來源：作者研究製表，參考註20，頁470。

表4 竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料（含量1-3 wt%）不織布抗菌測試

細菌名稱	抑菌圈*(毫米)			
	竹炭	竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料		
		1%	2%	3%
金黃色葡萄球菌	0	22.9	23.9	24.1
枯草桿菌	0	23.1	25.4	26.7
綠膿桿菌	0	22.4	22.5	24.3
大腸桿菌	0	22.7	25.5	25.5
抗二甲氧苯青黴素金黃色葡萄球菌	0	21.0	23.5	26.4
抗環丙沙星綠膿桿菌	0	22.8	23.9	25.1
大腸桿菌勝任細胞	0	22.4	22.8	24.7

資料來源：作者研究製表，參考國防大學理工學院應用化學暨材料科學系吳國輝教授實驗室。

表5 竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料抗菌測試之最低抑菌濃度值

細菌名稱	最低抑菌濃度值(微克/毫升)			
	竹炭	竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料		
		(1 : 0.5)	(1 : 1)	(1 : 3)
金黃色葡萄球菌	0	128	16	4
枯草桿菌	0	128	16	4
綠膿桿菌	0	128	16	4
大腸桿菌	0	128	16	4
抗二甲氧苯青黴素金黃色葡萄球菌	0	128	16	4
抗環丙沙星綠膿桿菌	0	128	16	4
大腸桿菌勝任細胞	0	128	16	4

資料來源：作者研究製表，參考註20，頁471。

表6 竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料抗菌測試之最低殺菌濃度值

細菌名稱	最低殺菌濃度值(微克/毫升)			
	竹炭	竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料		
		(1 : 0.5)	(1 : 1)	(1 : 3)
金黃色葡萄球菌	0	256	64	16
枯草桿菌	0	256	64	16
綠膿桿菌	0	256	64	16
大腸桿菌	0	256	64	16
抗二甲氧苯青黴素金黃色葡萄球菌	0	256	64	16
抗環丙沙星綠膿桿菌	0	256	64	16
大腸桿菌勝任細胞	0	256	64	16

資料來源：作者研究製表，參考註20，頁471。

最後，將竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料各200毫克溶於去離子水(15毫升)中，置於超音波震盪器震盪5分鐘，將2-氯乙基乙基硫醚各0.5毫升加入竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料水溶液中，隨反應時間增加溶液顏色逐漸產生變化（圖6）

。從圖6發現隨竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料之鉬釩磷酸鹽含量增加，顏色變化由黑色逐漸變化到橙黃色，惟竹炭水溶液並無變化；本研究所使用之鉬釩磷酸鹽在氧化態時為橘色而還原態則是藍色(註)，在顏色變化上雖可勉強驗證竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料與2-氯乙基乙基硫醚有產生化學變化，2-氯乙基乙基硫醚為生物戰劑“芥子氣”之模擬劑，推論應可氧化糜爛性生物戰劑，惟經試驗許多方式尚無法得到具說服力的證明，仍需持續尋求其它實驗方法加以驗證，以證明竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料具氧化催化2-氯乙基乙基硫醚能力。

圖6六2-氯乙基乙基硫醚加入竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料溶液中隨不同反應時間顏色變化圖(A)竹炭、(B)竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料(1:0.25)、(C)竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料(1:0.5)、(D)竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料(1:1)、(E)竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料(1:2)及(F)竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料(1:3)

資料來源：作者研究製表，參考國防大學理工學院應用化學暨材料科學系吳國輝教授實驗室。

肆、結論

竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料可以完全抑制細菌生長，原因為竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料可能是透過 $[PV_2Mo_{10}O_{40}]^{5-}$ 的負電荷與微生物的接觸達到殺滅細菌的結果，經抗菌實驗中發現其抑制細菌效果的時間需加長，抑制後即可完全殺滅細菌使其不再生長，從定性及定量實驗結果證實竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料具有良好抗菌效果，可作為化學防護服、手套、口罩等軍用防疫物資之應用材料，廣續對病毒、炭疽或鼠疫等生物戰劑進行文獻蒐集，並評估其可行性。

另外，在顏色變化上雖可勉強驗證竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料與2-氯乙

基乙基硫醚有產生化學變化，可證明竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料具有氧化催化化學毒劑的能力，可取代現行消除包填充物，當遭受化學毒劑攻擊時，作為個人與裝備消除用途。

綜合觀之，竹炭固載鉬釩磷酸鹽複合材料確可提供本軍化學兵建軍備戰生物防護材料及防疫物資籌購之另一選項，我們期望能應用於軍用個人防護包及防護服、手套、口罩等材料，以提升或改良生物防護材料為目標。

致謝：本文感謝化學兵處處長曹君範將軍及國防大學理工學院化材系教授吳國輝博士指導，使內容更臻完備。