

# 防污载银复合材料的研究进展

吴文婷<sup>1,2</sup>, 王艳君<sup>1,2</sup>, 赵文杰<sup>1</sup>, 张昕<sup>1</sup>

(1.中国科学院宁波材料技术与工程研究所 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室 浙江省海洋材料与防护技术重点实验室, 浙江 宁波 315201; 2.中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 粘附于涂层、过滤膜表面的生物污损给海洋航行、水产养殖等行业造成了很多不便。研制出具有优异抗菌、防污性能的薄膜已成为当务之急。纳米银颗粒具有比表面积大、表面反应活性高、活性中心多、催化效率高、吸附能力强等特点, 被广泛应用于医药、催化、传感等领域。将纳米银颗粒引入涂层、过滤膜中, 能够显著提高防污性能, 降低生物污损的附着, 改善材料的工作环境, 延长其服役寿命。从原位生长和非原位添加两方面详尽地介绍了银纳米颗粒的制备方法, 就纳米银颗粒的含量、形状、价态、尺寸等因素阐述了其对载银复合薄膜防污性能的影响, 并从纳米银颗粒、银离子和活性氧簇的角度, 系统地归纳了载银复合薄膜的防污机制, 最后指出载银复合材料在实际应用中存在的问题及其未来发展趋势。虽然当前载银复合材料仍存在一些不足, 但是随着技术的不断优化, 该材料未来的应用前景广阔。

**关键词:** 银纳米颗粒; 防污; 复合材料; 膜; 抗菌; 制备方法; 机制

**中图分类号:** TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)11-0116-10

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.11.017

## Research Progress of Silver-loaded Composites with Anti-fouling Properties

WU Wen-ting<sup>1,2</sup>, WANG Yan-jun<sup>1,2</sup>, ZHAO Wen-jie<sup>1</sup>, ZHANG Xin<sup>1</sup>

(1.Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Science, Ningbo 315201, China; 2.University of Chinese Academic of Science, Beijing 100049)

**ABSTRACT:** Bio-fouling adhering to coatings and filtering membranes has caused inconvenience in such industry as ocean navigation and aquaculture. It is in urgent need to develop membranes with excellent anti-bacterial and anti-fouling properties. Silver nano-particles, which feature in large specific surface area, high surface reactivity, many surface active centers, catalytic efficiency and strong adsorption capacity, are widely used in the fields of medicine, catalysis and sensing. Adding silver nano-particles into coatings and filtering membranes can significantly enhance anti-fouling property, reduce the adhesion of bio-fouling, improve working environment of materials and prolong their service life. Preparation methods of silver nano-particles were introduced in detail in the aspects of in-situ growth and non-in-situ addition. Effects of such factors as content, shape, valence state, size of silver nano-particles on anti-fouling properties of silver-containing composite membrane were dis-

收稿日期: 2017-09-15; 修订日期: 2017-10-29

Received: 2017-09-15; Revised: 2017-10-29

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)项目(2014CB643305); 中科院青年创新促进会(2017338)

Fund: Supported by the National Key Basic Research Program of China (973, 2014CB643305), Youth Innovation Promotion Association, CAS (2017338)

作者简介: 吴文婷(1994—), 女, 硕士生, 主要研究方向为海洋工程防护。

Biography: WU Wen-ting(1994—), Female, Master, Research focus: marine engineering protection.

通讯作者: 赵文杰(1981—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为海洋功能防护材料。

Corresponding author: ZHAO Wen-jie(1981—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: marine functional protective materials.

cussed. Moreover, anti-fouling mechanisms of the silver-containing composite membrane were systematically concluded from the points of silver nano-particles, silver ions and reactive oxygen species. Finally, problems existing in application of silver-containing composites were pointed out. Future development trend of the composites was suggested. Nowadays, though silver-containing composites have some deficiencies, application prospect of silver-containing composites is promising in the future with the continuous optimization of technology.

**KEY WORDS:** silver nano-particles; anti-fouling; composites; membranes; antibacterial; preparation methods; mechanism

微观细菌、藻类、硅藻、无脊椎动物幼虫<sup>[1]</sup>等生物体,在清水和海水环境下,都会快速沉降并粘附在设施、设备和装备等表面。

生物污垢附着在海洋船舶上,使船舶航行阻力骤增。高阻力航行会降低船舶的行驶速度和操作敏捷性,也会增加燃油消耗。此外,附着的微生物还会加速材料的腐蚀和破坏,严重缩短材料的服役时间。生物污垢在一些过滤膜表面繁殖、生长,会堵塞膜的孔洞,降低水的通过速度。而且,为了去除生物污垢,通常要进行频繁地冲洗和化学处理,会使过滤膜表面受到破损,严重影响其使用寿命。

纳米银具有纳米材料(小尺寸效应、量子效应、比表面积大<sup>[2]</sup>)和金属材料(金属离子催化活性位点多<sup>[3]</sup>)的综合优点,受到了广泛关注。纳米银作为抗菌抗藻剂,具有广谱抗菌性、持续杀菌时间长、无耐药性等特点,被广泛应用于医药卫生、电子传感和生物防污等领域<sup>[4]</sup>。

本文主要从纳米银的制备方法、影响纳米银防污性能的关键因素及其防污机制三方面来全面介绍目前防污载银复合材料的发展现状。

## 1 制备方法

纳米银的制备方法有很多,如模板法、液相法、微乳液法、微波辅助法等<sup>[5]</sup>。而将纳米银颗粒添加到过滤膜或涂层中制备防污复合材料的方式,则主要分为原位生长和非原位添加两种。

### 1.1 原位生长

原位生长是在一定条件下,通过元素之间或元素与化合物之间的化学反应,在薄膜或涂层形成的同时,生成纳米银颗粒的方法。原位生长存在以下优势<sup>[6]</sup>:纳米银颗粒直接在薄膜内形核、长大,不存在污染问题;纳米银颗粒与薄膜之间相容性较好,结合力强,克服了润湿性差的问题;原位生长形成的纳米银颗粒尺寸小;原位生长省去了单独合成纳米银颗粒步骤,操作更加便捷。

原位生长纳米银颗粒主要是在银离子水溶液中进行化学反应,得到纳米银颗粒。还原剂是影响纳米银颗粒原位生长过程的最主要因素。生成纳米银颗粒

的还原剂种类繁多,最常用是聚多巴胺、葡萄糖和硼氢化钠。

#### 1.1.1 聚多巴胺

聚多巴胺是由多巴胺单体自氧化聚合的产物,具有较好的还原性,能够还原金、银、铂等贵金属离子<sup>[7]</sup>。而且,其含有一些活性官能团,如酚羟基、氨基和亚氨基等。这些官能团能够共价修饰分子或者是螯合金属离子<sup>[8]</sup>。当聚多巴胺和银离子反应时,聚多巴胺被氧化成醌,释放电子用于银离子的还原,同时与银离子发生螯合,使纳米银颗粒被牢牢地粘附在薄膜表面,不易脱落。

Tang 等<sup>[9]</sup>用聚多巴胺改性聚砜膜,随后将薄膜浸于硝酸银溶液。银离子被聚多巴胺还原,原位生成纳米银颗粒。通过金属配位,纳米银被固定在薄膜上。聚多巴胺改性能够增强表面亲水性,提高薄膜细菌的抗附着性能,而银颗粒则赋予了薄膜较强的抗菌性能。研究发现,使用聚多巴胺还原银,能最大化银接触细菌的几率,起到更好的防污效果。

杜慧等<sup>[10]</sup>通过聚多巴胺还原,原位制备聚多巴胺/氧化石墨烯载银复合材料。利用聚多巴胺对银离子的吸附和还原作用,得到 20 nm 的银纳米颗粒。抗菌实验显示聚多巴胺/氧化石墨烯几乎没有抑菌性。加入纳米银颗粒后,复合材料显示出广谱抑菌性,滤纸周围出现的抑菌圈要比聚多巴胺/氧化石墨烯大得多,表明银纳米颗粒的存在明显增强了复合材料的抑菌、防污性能。

郭章伟等<sup>[11]</sup>以 250 nm 的球形二氧化硅颗粒为载体,使用聚多巴胺还原银,制备载银-二氧化硅纳米颗粒。聚多巴胺良好的还原性、粘附性和螯合能力使其形成核-壳-卫星结构。需钠弧菌和枯草芽孢杆菌的生长曲线表明,这种结构对两种细菌都有明显的抑制生长作用。实验室人工培养菌液环境 7 d,涂覆载银二氧化硅的样片表面仍无细菌附着,表明其具有良好的抑菌效果和优异的防污性能。

#### 1.1.2 葡萄糖

葡萄糖分子中存在氧环结构与开链结构。氧环结构为苷羟基,开链结构为醛基,苷羟基和醛基的共存,该结构使葡萄糖具有还原性<sup>[12]</sup>。葡萄糖还原银离子,具有反应温和、反应时间短、产率高、副产物少等优点。

刘文超等<sup>[13]</sup>通过将葡萄糖作为还原剂,聚乙烯吡咯烷酮作为模板和保护剂,在碳纳米管上得到 7.5 nm、分布均匀的面心立方银纳米颗粒。其中,反应温度、反应时间和保护剂含量,都能影响银纳米颗粒的生成过程。抗菌实验显示,载银碳纳米管周围抑菌圈明显,体现了载银碳纳米管优良的抗菌、防污性能。

Nguyen 等<sup>[14]</sup>将醋酸纤维素膜上的葡萄糖氧环打开,形成醛基,以充当银离子的还原剂,随后电荷推动二氧化钛的自聚合。实验发现,涂覆 Ag-TiO<sub>2</sub> 后,薄膜上的细菌浓度降低了 90%。

### 1.1.3 硼氢化钠

硼氢化钠是一类经典的还原剂,有“万能还原剂”的称号<sup>[15]</sup>,其能水解生成偏硼酸钠和氢气,还原性极强,反应速度极快,制备得到的银颗粒尺寸较小。

Chen 等<sup>[16]</sup>以硝酸银为银源,硼氢化钠为还原剂,通过加入去离子水,将 pH 值调至 8,控制硼氢化钠的还原速度,得到 5 nm 的纳米银颗粒。实验证明,负载了小尺寸纳米银颗粒的混合膜具有强亲水性,且具有更高的纯水通量,高达 375.6 L/(m<sup>2</sup>·h),比纯的聚醚砜膜高 2 倍多。改性后的膜具有很好的防污性能和抗菌能力,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑制率分别为 94.0% 和 92.6%,其改性前后薄膜上细菌的粘附如图 1 所示。

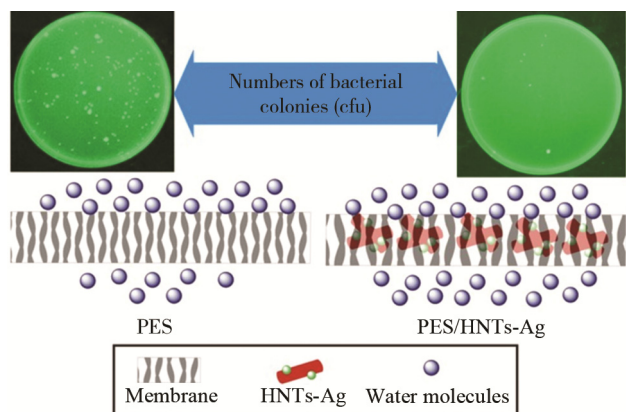


图 1 改性前后的聚醚砜薄膜上细菌的粘附<sup>[16]</sup>

Fig.1 Adhesion of bacteria to polyether sulfone membrane before and after modification<sup>[16]</sup>

Li 等<sup>[17]</sup>通过物理自由基接枝法用聚丙烯酸改性聚偏二氟乙烯膜,然后通过丙烯酸上的羧基吸附银离子,并以硼氢化钠作为还原剂。硼氢化钠的还原速度很快,得到的银纳米颗粒直径为 10~80 nm,且分散均匀。聚偏二氟乙烯膜表面上载银纳米颗粒后,通量恢复率增加了约 40%。这主要是因为银离子和硫醇基团的相互作用生成了 Ag-S 或二硫键,导致细菌蛋白损伤,使细菌失活。

Sawada 等<sup>[18]</sup>将丙烯酰胺接枝到聚醚砜中空纤维膜上,然后将接枝膜浸泡于硝酸银溶液中,随后在硼

酸氢钠溶液中还原 20 min,即可在丙烯酰胺层上形成纳米银颗粒。研究发现,改变硝酸银的浓度能够调控纳米银颗粒的含量和尺寸。但是,随着硝酸银浓度的提高,过多的纳米银颗粒负载在接枝膜上,阻碍了水的传输,降低了水通量。将载银膜放入装有大肠杆菌悬浮液的摇瓶内 8 h,99.999% 的大肠杆菌被杀死,表明纳米银颗粒在抑制细菌生长上十分有效。

### 1.1.4 其他

除了上述介绍的聚多巴胺、葡萄糖和硼氢化钠,还有一些还原剂,如二甲基甲酰胺、邻苯二酚、间二苯酚等。研究人员根据所制备膜体系的不同、需要功能的不同等,选择相应的其他还原剂。如在有机体系中, Li 等<sup>[19]</sup>在聚偏二氟乙烯超滤膜中原位合成银纳米颗粒,选用二甲基甲酰胺作为银离子的还原剂。而在无机体系中,如郭少波等<sup>[20]</sup>制备了 Ag@ZrO<sub>2</sub> 复合材料,选用 Sn<sup>2+</sup> 作为还原剂。

Fullenkamp 等<sup>[21]</sup>通过硝酸银和枝化聚乙二醇的功能性邻苯二酚自发的氧化还原,生成抗菌性的水凝胶。银的还原伴随着邻苯二酚的共价聚合,形成了包裹银的聚合水凝胶。表皮葡萄糖菌和假单胞菌作为模型,在 36 h 的孵化后,含银水凝胶不仅能抑制直接接触水凝胶的细菌繁殖,而且产生抑菌圈,是原水凝胶面积的 145%~155%。

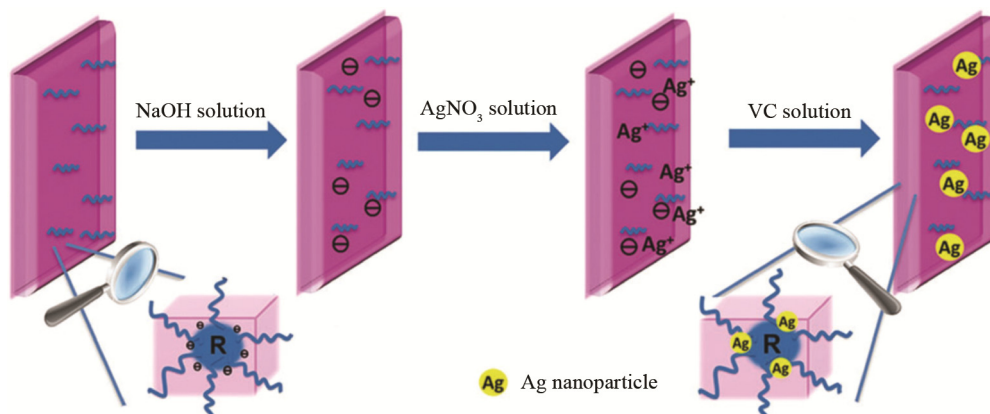
吴星等<sup>[22]</sup>在聚乙烯吡咯烷酮和二甲基甲酰胺的混合溶液中,以间二苯酚作为还原剂,制备纳米银颗粒,得到的纳米银平均粒径为 30~50 nm。实验结果表明,纳米银溶胶体系具有良好的耐水性、抑菌性和防污能力。

Xia 等<sup>[23]</sup>首先制备纳米凝胶嵌入式复合薄膜,然后通过静电吸附银离子并用维生素 C 对其进行还原,在纳米薄膜上原位生长银纳米颗粒,其制备过程如图 2 所示。断面扫描电镜图显示银-纳米凝胶呈多孔状。静电吸附的银离子越多,复合膜的水通量越高,蛋白吸附率越低,防污性能越好。细菌实验表明,改性后的薄膜对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌都有显著的抑制和杀死能力,表现出了优异的防污性能。

杜蕙等<sup>[10]</sup>通过在氧化石墨烯中加入硝酸银,柠檬酸钠作为还原剂,同时还原氧化石墨烯和硝酸银。实验结果表明 10 nm 的银纳米颗粒均匀地分散于石墨烯表面。在细菌质量浓度为 0.4 mg/mL 时,载银石墨烯没有出现菌落,体现了还原氧化石墨烯/纳米银颗粒良好的抑菌、防污性能。

## 1.2 非原位添加

原位合成银纳米颗粒有很多好处,但是也存在很多不足,如:原位合成体系有限,不能满足需求;还原银纳米颗粒所需的物质与成膜体系不相兼容,可能

图 2 载银复合薄膜的制备过程<sup>[23]</sup>Fig.2 Preparation process of silver-containing composite membrane<sup>[23]</sup>

会对成膜造成不利影响;银纳米颗粒的尺寸和形状不能精准控制和表征;存在纳米银颗粒不完全还原或产生副产物的现象。

为改进这些不足,研究人员通过先合成纳米银颗粒,然后将其加入成膜体系,得到含银纳米颗粒的薄膜。其中,较为常见的还原剂有生物大分子和柠檬酸钠。

### 1.2.1 生物大分子

自然界中存在很多动植物,这些动植物的提取液中含有丰富的醛基、羰基和羧基等还原性官能团<sup>[24]</sup>。这些官能团能够还原银离子,得到生物纳米银颗粒。生物大分子成本低、来源广、无污染,属于目前提倡的环境友好型绿色还原剂。而且,制备得到的生物纳米银颗粒稳定性高、尺寸小、性能优异。

Zhang 等<sup>[25-26]</sup>从发酵乳杆菌的上清液中提取平均直径 6 nm 的银纳米颗粒,将这种生物纳米银颗粒通过相转换法加入聚醚砜膜中。实验证明,生物纳米银颗粒能很好地分散在聚醚砜膜中,不产生团聚。此外,生物银纳米颗粒具有高稳定性、高抗菌性,还能改善薄膜的亲水性。而且,随着生物银纳米颗粒含量的增加,抑菌圈变得更宽、更清晰。通过大肠杆菌、铜绿假单胞菌和活性污泥评估复合膜的抗菌和抗生物污损性能。9 周后,即使银的含量只有 140 mg/m<sup>2</sup>,复合膜仍然表现出优异的抗菌能力,并能阻碍细菌生物膜的形成。

Shanmugasundaram 等<sup>[27]</sup>将水中的银离子暴露在链状杆菌的放线菌下。研究人员发现温度、银离子浓度、pH 和发酵周期都对生物纳米银颗粒的尺寸和形状有影响。通过最优化这些参数,得到 5~50 nm、球形的纳米银颗粒。实验结果显示,对于芽孢杆菌、假单胞菌在内的 10 种希拉细胞,生物合成的银纳米颗粒均表现出良好的抑菌、防污、抗氧化和细胞毒性。

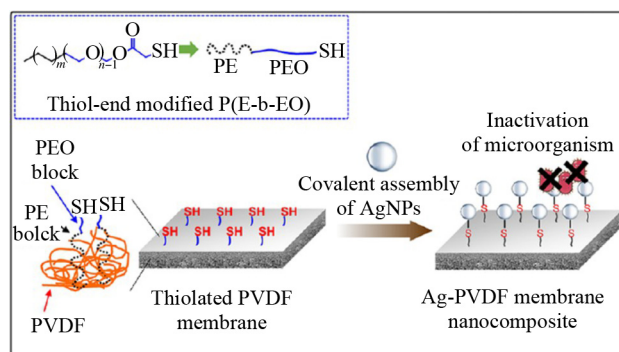
### 1.2.2 柠檬酸钠

柠檬酸钠是最早用于合成银纳米颗粒的还原剂。其在溶液中分散均匀,与银离子反应速度较慢,形成的银颗粒在纳米级别。而且,通过调节 pH 值,可以

调控柠檬酸钠的质子化形式,从而控制其还原活性,最终实现对其反应速度和纳米粒子形貌的控制。

Diagne 等<sup>[28]</sup>通过硝酸银和柠檬酸钠反应得到平均粒径 50 nm 的纳米银颗粒,随后通过聚电多层改性法制备改性聚醚砜膜。柠檬酸钠不仅能够还原银离子,而且能够稳定纳米银颗粒。实验表明,在 134 d 的实验阶段,含有柠檬酸钠的纳米银颗粒悬浮液能够稳定存在,体现了纳米银颗粒的高稳定性。与未改性的聚醚砜膜相比,改性膜表现出其较低的通量下降率和不可逆的电阻,导致产生的生物污损较少。

Park 等<sup>[29]</sup>在硝酸银溶液中加入柠檬酸钠,快速搅拌,溶液颜色迅速从灰黑色变成黄色,成功得到 5~8 nm 的纳米银颗粒。随后,以硫醇为媒介,在聚偏二氟乙烯膜上键合固定银纳米颗粒,图 3 显示了复合薄膜的结构。在过滤培养液 25 h 后,载银改性膜的通量是未改性膜的 3 倍,表明银-聚偏二氟乙烯膜能显著抑制膜表面细菌的生长,使防污性能增强。

图 3 银-聚偏二氟乙烯膜的结构示意图<sup>[29]</sup>Fig.3 Structure diagram of Ag-PVDF membrane<sup>[29]</sup>

使用柠檬酸钠还原银离子,制备纳米银颗粒。Diagne 和 Park 等人得到的纳米银颗粒尺寸小、性能较好。但是,Palencia M 等<sup>[30]</sup>发现柠檬酸钠的还原性较弱,制备得到纳米银颗粒产物形貌和尺寸分布的均一性较差。



### 1.2.3 其他

除了通过环境友好、反应温和的生物大分子和柠檬酸钠合成纳米银颗粒,部分研究人员还会通过其他还原剂得到纳米银颗粒,并加入薄膜中。

Ruffolo 等<sup>[31]</sup>通过溶胶-凝胶法合成二氧化钛和银掺杂二氧化钛粉末。以钛酸正四丁酯和硝酸银分别作为二氧化钛和银的前驱体,用硝酸调节 pH 值,对凝胶进行烘焙得到粉末产物。将其分散进聚合物,用于大理石上,作为水下保护考古文物的防污剂。抗菌测试显示,72 h 内,处理过的大理石上没有细菌的繁殖和生长,具有较好的防污性能。

路露等<sup>[32-33]</sup>在二氧化硅包裹下,以维生素 C 作为还原剂,得到纳米级的核壳银-二氧化硅复合纳米颗粒。实验表明,将该纳米粒子添加进薄膜,能够抑制香石竹镰刀菌和白色念珠菌的生长。研究发现,复合纳米颗粒不仅能够阻碍生物膜初期的形成,而且能够抑制成熟期的菌膜生长。

## 2 影响防污性能的关键因素

对于金黄色葡萄球菌,纳米银颗粒为抑菌剂。由于其含量、形状和尺寸等的不同,最小抑菌浓度从 0.34  $\mu\text{g/mL}$  到 259  $\mu\text{g/mL}$  不等<sup>[34-38]</sup>。下面主要从纳米银颗粒的含量、形状等方面介绍其对防污性能的影响。

### 2.1 纳米银含量的影响

大量的研究者专注于纳米银颗粒含量对其防污性能的影响,虽然制备方法、测试菌种不同,但是得出的结论一致:随着纳米银颗粒含量的增加,复合膜的抑菌、防污性能提高。

Prince 等<sup>[39]</sup>将干湿法纺丝和热接枝法结合,制备载银丙烯酸-马来酸共聚物/聚醚砜中空纤维膜。通过调节丙烯酸-马来酸共聚物的含量,控制纳米银颗粒的负载量。实验结果表明,随着纳米银负载量的增加,抑菌圈尺寸变大。薄膜的抑菌、防污性能随着载银含量的增加而增强。

Vatanpour 等<sup>[40]</sup>通过湿相转化法,将还原的氧化石墨烯/银纳米层和聚醚砜混合,加入聚醚砜膜中。纸片扩散法显示随着银含量的增加,其抑菌圈的尺寸相应增大,说明载银聚醚砜膜的防污性能随着银含量的增加而提高。

Koseoglu-Imer 等<sup>[41]</sup>通过加入不同含量的银纳米颗粒制备聚砜膜。琼脂扩散结果表明,随着银含量的增加,细菌存活的数量降低。因此,随着银含量的增加,载银复合膜的防污性能提高。

### 2.2 纳米银的形状

纳米银的形核、生长环境不同时,其形状也不同,

对细菌的作用也不同。

Michael 等<sup>[42]</sup>采用溶液燃烧法,以聚乙二醇作为还原剂,还原硝酸锌和硝酸银,制备氧化锌颗粒和掺杂纳米银的变体。对纳米颗粒表征发现,纳米银同时以颗粒状和团簇状存在。颗粒状和团簇状纳米银的存在都能够增加氧化锌的光催化能力,但只有颗粒状的纳米银具有抗菌性能。

Stoeher 等<sup>[43]</sup>通过不同的方法制备不同形状粒径的银颗粒。其中,纳米线长 1.5~25  $\mu\text{m}$ 、直径 100~160 nm,纳米球直径 30 nm,微米球直径小于 45  $\mu\text{m}$ 。实验发现,球状和微米球对 A549 细胞几乎没有影响,然而线状的纳米银能产生较强的细胞毒性,导致细胞失活和早期钙离子的流失。这主要是因为线状纳米银能破坏细胞膜,阻碍细胞膜的修复,导致细胞最终死亡。

### 2.3 其他影响因素

除了纳米银颗粒的含量和形状,价态、尺寸和紫外辐照对载银薄膜的防污性能也有一定影响。

Zhu 等<sup>[44]</sup>通过表面络合,以维生素 C 作为还原剂,将银固定在壳聚糖表面上。以大肠杆菌和假单胞菌为典型,通过 24 h 的纸片扩散法发现,和壳聚糖相比,载  $\text{Ag}^0$  和载  $\text{Ag}^+$  的壳聚糖都有明显的抑菌行为,而且载  $\text{Ag}^+$  的壳聚糖比载  $\text{Ag}^0$  的抑菌作用稍强。在细菌培养液中浸泡 1 d 后,载  $\text{Ag}^0$  和载  $\text{Ag}^+$  的抑菌行为差别不大,但是 10 d 后,载  $\text{Ag}^0$  和载  $\text{Ag}^+$  的壳聚糖上的生物污损比纯的壳聚糖上的少很多,表明载  $\text{Ag}^0$  对壳聚糖膜的抑菌行为表现得更加稳定,且防污性能更加优异。

Huang 等<sup>[45]</sup>通过聚多巴胺沉积和原位还原银氨溶液将纳米银颗粒原位固定于聚砜超滤膜上。银纳米颗粒在膜上坚固地附着,且分布均匀。实验发现,过滤牛血清白蛋白时,膜通量变小,这主要是沉积或吸附在膜表面的污损造成的。用牛血清白蛋白的过滤通量评估防污性能,发现纳米银颗粒尺寸越大,牛血清白蛋白的膜通量越大,防污性能越好。

Chung 等<sup>[46]</sup>通过在硝酸银溶液中加入过多的全氟癸烷基硫醇和三乙胺,长时间搅拌得到银硫醇复合薄膜。比较紫外辐照前后载银复合物薄膜的防污性能,发现未经紫外辐照的载银薄膜表面细菌覆盖率小于 1%,而经过紫外辐照的载银薄膜细胞覆盖率达 9%。这主要是因为未经紫外处理的载银薄膜表面超疏水,降低了其与环境的接触面积,减少了细菌粘附的可能。而紫外辐照使薄膜表面失去了超疏水性质,使防污性能下降。

## 3 防污机制

目前,纳米银的防污机制尚未探明,得到广泛认

同的纳米银防污机制主要有以下四点: 纳米银颗粒进入细胞, 与蛋白质、脂质等相互作用, 使细菌失活; 纳米银释放的银离子与细菌直接接触, 使细菌失活; 纳米银释放的银离子与细胞膜产生静电作用, 造成不可逆的损伤; 银离子和纳米银产生的活性氧簇打乱细胞的正常运行。

### 3.1 纳米银颗粒的作用

Morones 等<sup>[47]</sup>发现, 霍乱弧菌、绿脓杆菌和斑疹伤寒菌都存在纳米银颗粒吸附于表面, 并被细菌摄取的现象。

Nisola 等<sup>[48]</sup>制备载纳米银颗粒的聚醚酰胺嵌段共聚物作为致密薄膜和聚砜薄膜的涂层材料。平板扩散法显示, 加入纳米银颗粒后, 聚砜薄膜表现出了更好的防污性能。实际应用中, 聚砜薄膜最大的问题是不可逆的生物污损, 而聚醚酰胺共聚物/纳米银能够最小化大肠杆菌在薄膜表面的吸附和生长, 大大提高了聚砜薄膜的防污性能。这主要是因为存在于薄膜中的纳米银能够进入细胞, 阻碍生物膜形成, 从而抑制了细菌等的粘附。

### 3.2 银离子的直接接触作用

银离子具有一定的抑菌作用, 所以纳米银释放的银离子也具有一定的抑菌作用。银离子与细菌直接接触, 破坏其 ATP 的生成和 DNA 的复制, 使细菌失活<sup>[49-51]</sup>。

Gunawan 等<sup>[52]</sup>将银纳米颗粒/多壁碳纳米管涂覆在聚丙烯腈中空纤维膜上。用大肠杆菌进行连续过滤测试。结果显示, 复合膜的相对通量下降了 6%, 比原始聚丙烯腈的相对通量下降量 (55%) 低很多。防污实验显示, 银/多壁碳纳米管清洁层能够有效抑制细菌的生长, 并且防止了膜表面生物膜的形成, 其杀菌原理如图 4 所示。复合膜的清洁抗菌性能是因为膜外表面上银纳米颗粒释放的银离子和细菌细胞直接接触, 有效地杀死细菌, 防止生物污损的产生。

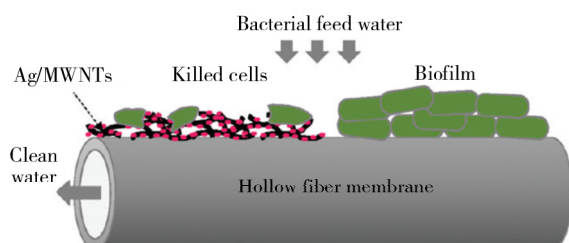


图 4 银/多壁碳纳米管中空纤维膜的防污杀菌示意图<sup>[52]</sup>

Fig.4 Antifouling and sterilization schematic of Ag/MWNTs-containing hollow fiber membrane<sup>[52]</sup>

Fuchs 等<sup>[53]</sup>通过滴涂法制备载银复合膜, 用大肠杆菌作为合适的细菌模型对复合薄膜的防污性能进行测试。实验发现, 薄膜在培养皿中 1 h, 能杀死 99% 的大肠杆菌。而且即使纳米银含量只有  $3.8 \text{ ng/cm}^2$ ,

薄膜也能对大肠杆菌有很好的抑制作用。研究显示, 复合薄膜的作用原理如图 5 所示。纳米银颗粒不断向外界释放银离子, 使薄膜具有抑菌、防污性能。而银离子能够溶解在水化层里, 并在薄膜表面发生还原, 使大多数的银离子被保留, 起到长效杀菌的作用。

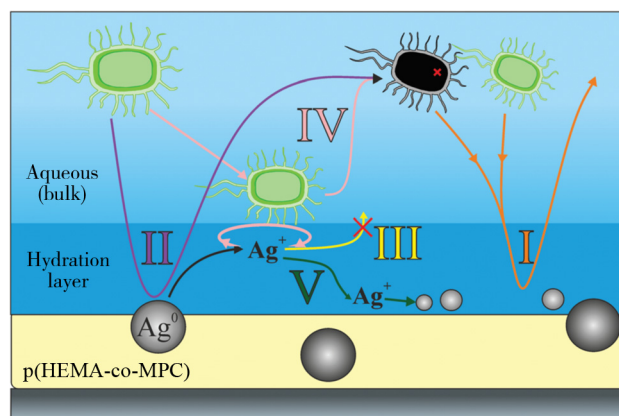


图 5 p(HEMA-co-MPC)/Ag 薄膜的防污示意图<sup>[53]</sup>

Fig.5 Antifouling schematic of p(HEMA-co-MPC)/Ag film<sup>[53]</sup>

Ren 等<sup>[54]</sup>通过聚多巴胺还原, 原位得到纳米银颗粒。聚多巴胺良好的附着力, 使银纳米颗粒能够沉积于各种材料上。实验结果表明, 无论在清水环境, 还是海水环境, 制备的银纳米颗粒涂层能抑制 85% 微藻的附着。这主要是因为银纳米颗粒释放的银离子与微藻直接接触, 使微藻失活。

张新生等<sup>[55]</sup>在阳离子表面活性剂的保护下, 以水合联氨作为还原剂, 利用正硅酸乙酯的水解和聚合, 得到 70 nm 的  $\text{Ag}@\text{SiO}_2$  球。透射电镜观察显示, 在杀菌过程中, 细胞壁破损或细胞内部物质流失。因此, 提出银纳米颗粒透过多孔的二氧化硅壳层释放银离子, 产生了杀菌作用。

### 3.3 银离子的静电作用

纳米银释放的银离子带正电, 遇到带负电的细胞膜时, 会产生静电作用, 对细胞膜造成无法弥补的伤害, 使细菌失活。

Das 等<sup>[56]</sup>在环境温度下, 通过蛋白质引导银离子还原法在纳米硅表面制备分布良好的银纳米颗粒。复合膜对浮游细胞与大肠杆菌和绿脓杆菌的生物膜有很好的长效杀菌作用。研究发现, 细胞的死亡是因为带正电的复合膜与带负电的细胞膜之间的静电作用对细胞膜产生了不可逆伤害。

Zhang 等<sup>[57]</sup>在薄膜上分别接枝不同的官能, 如羧酸、胺、聚乙二醇和银纳米颗粒。银-聚乙二醇化的纳米复合膜具有最佳的防污性能, 污损降低 99.8%。研究发现, 这是因为聚乙二醇和银纳米颗粒改性的膜与蛋白质的静电力很小, 污损吸附最少。

### 3.4 活性氧簇的作用

纳米银可以在溶氧的存在下充当催化剂,产生活性氧簇<sup>[58]</sup>。活性氧簇浓度较高时,会导致细菌体内氧化和抗氧化作用失衡而倾向于氧化,诱导细胞凋亡,甚至死亡。

Inbakandan 等<sup>[59]</sup>通过海绵提取的棘皮泡桐作为还原剂,生物合成银纳米颗粒。纸片扩散实验和细菌生长测试显示,加入纳米银颗粒的薄膜具有很好的杀菌能力和防污性能。这主要是因为银和银离子能够产生自由基,导致活性氧簇的生成。活性氧簇能够与细胞反应,造成不可逆的伤害,导致了细胞凋亡,活性氧簇的作用机理如图6所示。

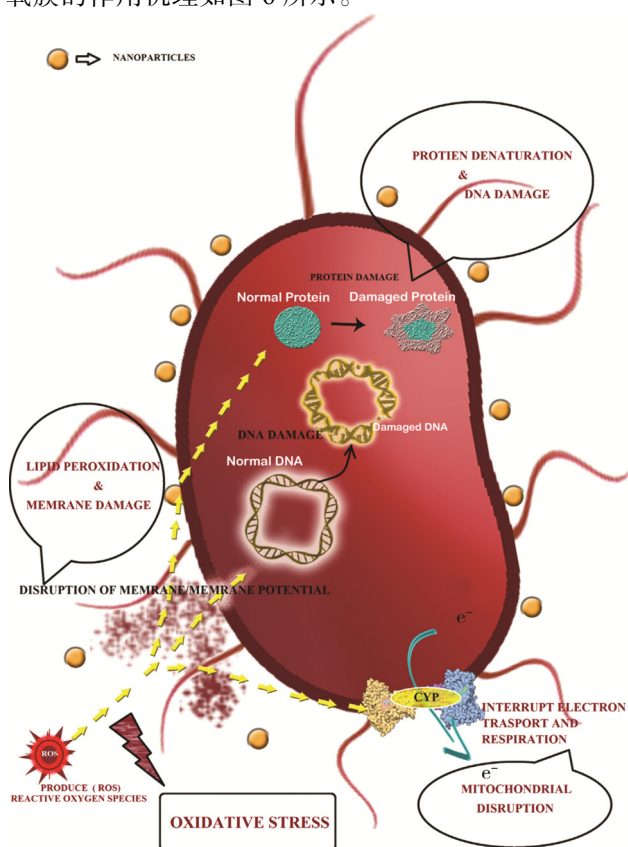


图6 活性氧簇的作用示意图<sup>[59]</sup>

Fig.6 Action schematic of reactive oxygen species (ROS)<sup>[59]</sup>

## 4 总结

纳米银颗粒结合了无机抗菌材料与纳米抗菌材料的双重优势,具有比表面积大、表面活性高、活性中心多、催化效率高、吸附能力强等性能,在功能性方面具有持续性、持久性和广谱性等特征,被广泛应用于催化、传感、医学等领域。各国研究者也在不断致力于将纳米银颗粒的强杀菌性引入污水净化、海洋防污等领域,但是载银复合材料仍存在以下问题:

1) 无论是原位生成还是非原位添加,都很难保证纳米银颗粒尺寸和分布均一性,而大小、分布对纳

米银复合膜的防污性能影响很大。因此,在薄膜中得到大小、分布均匀的纳米银颗粒是未来发展的一个重要方向。

2) 在实际应用中,纳米银颗粒在复合材料中的稳定性很难保证,实验室操作停留在纳米银的初步释放,但纳米银颗粒后期是否会像铜离子一样出现“暴释”等问题,还有待深入研究。

3) 研究人员多关注于载银复合材料的防污性能,而对其抑菌、防污机理的研究大多停留在表面,不够深入。

4) 不同的研究人员采用的菌种、测试手段不同,使材料的性能不具有可比性,导致进行了大量的重复试验。因此,建立一个公认的、可行的评估标准已经成为推动载银复合材料快速发展的关键。

### 参考文献:

- [1] WANG P, ZHANG D, SUN S, et al. Fabrication of Slippery Lubricant-infused Porous Surface with High Underwater Transparency for the Control of Marine Biofouling[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(1): 972.
- [2] 何柏林, 熊磊. 金属表面纳米化及其对材料性能影响的研究进展[J]. 兵器材料科学与工程, 2016(2): 116-120.  
HE Bo-lin, XIONG Lei. Research Progress in Effect of Metal Surface Nanocrystallization on Material Properties[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2016(2): 116-120.
- [3] 陈昱瑾. 金属纳米材料作为过氧化物模拟酶及其应用研究[D]. 重庆: 西南大学, 2013.  
CHEN Yu-jin. Development of Metal Nanomaterials as Peroxidase Mimetics and Their Analytical Applications[D]. Chongqing: Southwest University, 2013.
- [4] AND M D, ASTRUC D. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-size-related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology[J]. Chem Rev, 2004, 35(16): 293-346.
- [5] 郭荣辉, 王灿, 彭灵慧, 等. 纳米银的制备及其应用研究进展[J]. 成都纺织高等专科学校学报, 2016, 33(4): 154-159.  
GUO Rong-hui, WANG Can, PENG Ling-hui, et al. Research Progress on the Synthesis and Application of Silver Nanoparticles[J]. Journal of Chengdu Textile College, 2016, 33(4): 154-159.
- [6] 王辉虎. 多种氧化物原位反应制备  $Al_2O_3/Al$  复合材料的研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2003.  
WANG Hui-hu. Study on in Situ Processed  $Al_2O_3/Al$  Composite by Multi-oxides[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2003.
- [7] HU M, MI B. Enabling Graphene Oxide Nanosheets as

- Water Separation Membranes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(8): 3715.
- [8] 许泉然. 聚多巴胺微/纳米球制备及金属纳米粒子修饰研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2015.  
XU Xiao-ran. Study on the Preparation of Polydopamine Micro/Nanospheres and Their Surface Modification of Metal Nanoparticles[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2015.
- [9] TANG L, LIVI K J T, CHEN K L. Polysulfone Membranes Modified with Bioinspired Polydopamine and Silver Nanoparticles Formed in Situ to Mitigate Biofouling[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2015, 2(3): 59-65.
- [10] 杜蕙. 纳米银及其复合材料的制备、表征与抑菌性能研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.  
DU Hui. Synthesis, Characterization and Antibacterial Properties of Silver Nanoparticles and Their Composites[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014.
- [11] 郭章伟. 纳米银防污剂制备及其对海洋微生物附着的抑制[D]. 上海: 上海海洋大学, 2015.  
GUO Zhang-wei. Research on the Nanosilver Antifouling Preparation and Inhibition of the Marine Bacteria Adhesion[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2015.
- [12] 刘祥霞, 卢嘉杰, 杜文琴, 等. 葡萄糖还原植物靛蓝的机理及染色方法[J]. *印染*, 2012, 38(16): 9-12.  
LIU Xiang-xia, LU Jia-jie, DU Wen-qin, et al. Reduction Mechanism of Plant Indigo with Glucose and Its Dyeing Process[J]. *China Dyeing & Finishing*, 2012, 38(16): 9-12.
- [13] 刘文超. 碳基载银复合材料的制备及其抑菌性能的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2013.  
LIU Wen-chao. Preparation and Bacteriostatic Properties of Carbon/Silver Composite Materials[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2013.
- [14] NGUYEN A, ZOU L, PRIEST C. Evaluating the Antifouling Effects of Silver Nanoparticles Regenerated by TiO<sub>2</sub> on Forward Osmosis Membrane[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 454(6): 264-271.
- [15] 朱磊. 硼氢化钠对手性羟(胺)基酯的还原和噻唑烷酮类化合物的合成研究[D]. 新乡: 河南师范大学, 2011.  
ZHU Lei. Study on Reduction of Chiral Hydroxyl (Amino) Esters by Sodium Borohydride and Synthesis of Oxazolidinone Compounds[D]. Xinxiang: Henan Normal University, 2011.
- [16] CHEN Y, ZHANG Y, ZHANG H, et al. Biofouling Control of Halloysite Nanotubes-decorated Polyethersulfone Ultrafiltration Membrane Modified with Chitosan-Silver Nanoparticles[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 228(28): 12-20.
- [17] LI J H, SHAO X S, ZHOU Q, et al. The Double Effects of Silver Nanoparticles on the PVDF Membrane: Surface Hydrophilicity and Antifouling Performance[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 265(1): 663-670.
- [18] SAWADA I, FACHRUL R, ITO T, et al. Development of a Hydrophilic Polymer Membrane Containing Silver Nanoparticles with Both Organic Antifouling and Antibacterial Properties[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 387-388(387): 1-6.
- [19] LI X, PANG R, LI J, et al. In Situ Formation of Ag Nanoparticles in PVDF Ultrafiltration Membrane to Mitigate Organic and Bacterial Fouling[J]. *Desalination*, 2013, 324(14): 48-56.
- [20] 郭少波. 银系纳米复合材料的抑菌研究[D]. 汉中: 陕西理工学院, 2016.  
GUO Shao-bo. Antibacterial Properties of Nanometer Ag Composite Materials[D]. Hanzhong: Shanxi University of Technology, 2016.
- [21] FULLENKAMP D E, RIVERA J G, GONG Y K, et al. Mussel-Inspired Silver-releasing Antibacterial Hydrogels[J]. *Biomaterials*, 2012, 33(15): 3783-3791.
- [22] 吴星. 环境友好型纳米银船舶防污涂料的制备及性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2013.  
WU Xing. Synthesis of Environmental-friendly Silver Nanoparticles Based Antifouling Paints and Studies of Its Application Properties[D]. Tianjin: Tianjin University, 2013.
- [23] XIA Y, CHENG C, WANG R, et al. Ag-nanogel Blended Polymeric Membranes with Antifouling, Hemocompatible and Bactericidal Capabilities[J]. *J Mater Chem B*, 2015, 3(48): 9295-9304.
- [24] 张翔. 金纳米、聚苯乙烯/Au复合体系的制备及催化性能[D]. 郑州: 郑州轻工业学院, 2015.  
ZHANG Xiang. Synthesis and Catalytic Activity of AuNPs and PS/Au Composites[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University of Light Industry, 2015.
- [25] ZHANG M, ZHANG K, DE GUSSEME B, et al. Biogenic Silver Nanoparticles (Bio-Ag<sup>0</sup>) Decrease Biofouling of Bio-Ag<sup>0</sup>/PES Nanocomposite Membranes[J]. *Water Research*, 2012, 46(7): 2077-2087.
- [26] ZHANG M, FIELD R W, ZHANG K. Biogenic Silver Nanocomposite Polyethersulfone UF Membranes with Antifouling Properties[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 471(23): 274-284.
- [27] SHANMUGASUNDARAM T, RADHAKRISHNAN M, GOPIKRISHNAN V, et al. A Study of the Bactericidal, Anti-biofouling, Cytotoxic and Antioxidant Properties of Actinobacterially Synthesised Silver Nanoparticles[J]. *Colloids and Surfaces B, Biointerfaces*, 2013, 111(6): 680-687.
- [28] DIAGNE F, MALAISAMY R, BODDIE V, et al. Polyelectrolyte and Silver Nanoparticle Modification of Microfiltration Membranes to Mitigate Organic and Bacterial Fouling[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(7): 4025-4033.
- [29] PARK S Y, CHUNG J W, CHAE Y K, et al. Amphiphilic Thiol Functional Linker Mediated Sustainable Anti-biofouling Ultrafiltration Nanocomposite Comprising a Silver Nanoparticles and Poly(Vinylidene



- Fluoride) Membrane[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(21): 10705-10714.
- [30] PALENCIA M, RIVAS B L, VALLE H. Size Separation of Silver Nanoparticles by Dead-end Ultrafiltration: Description of Fouling Mechanism by Pore Blocking Model[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 455(4): 7-14.
- [31] RUFFOLO S A, MACCHIA A, RUSSA M F L, et al. Marine Antifouling for Underwater Archaeological Sites: TiO<sub>2</sub> and Ag-doped TiO<sub>2</sub>[J]. International Journal of Photoenergy, 2013, 2013(4): 563-564.
- [32] 陆露, 郑丽屏, 赵培飞, 等. Ag-SiO<sub>2</sub>核壳型纳米粒的制备及其抗菌作用[J]. 生物加工过程, 2014(2): 51-55.  
LU Lu, ZHENG Li-ping, ZHAO Pei-fei, et al. Preparation and Antifungal Activity of Ag-SiO<sub>2</sub> Core-Shell Nanoparticles[J]. Chinese Journal of Bioprocess Engineering, 2014(2): 51-55.
- [33] 陆露. 纳米银的合成及其抗菌机制研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2015.  
LU Lu. Studies on the Synthesis of Silver Nanoparticles and Their Antimicrobial Mechanism[D]. Suzhou: Soochow University, 2015.
- [34] VALODKAR M, MODI S, PAL A, et al. Synthesis and Anti-bacterial Activity of Cu, Ag and Cu-Ag Alloy Nanoparticles: A Green Approach[J]. Materials Research Bulletin, 2011, 46(3): 384-389.
- [35] RUPARELIA J P, CHATTERJEE A K, DUTTAGUPTA S P, et al. Strain Specificity in Antimicrobial Activity of Silver and Copper Nanoparticles[J]. Acta Biomaterialia, 2008, 4(3): 707-716.
- [36] MIRZAJANI F, GHASSEMPOUR A, ALIAHMADI A, et al. Antibacterial Effect of Silver Nanoparticles on Staphylococcus Aureus[J]. Research in Microbiology, 2011, 162(5): 542.
- [37] FAYAZ A M, BALAJI K, GIRILAL M, et al. Biogenic Synthesis of Silver Nanoparticles and Their Synergistic Effect with Antibiotics: A Study against Gram-positive and Gram-negative Bacteria[J]. Nanomedicine, 2010, 6(1): 103-109.
- [38] GUZMAN M, DILLE J, GODET S. Synthesis and Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles against Gram-positive and Gram-negative Bacteria[J]. Nanomedicine-Nanotechnology Biology and Medicine, 2012, 8(1): 37-45.
- [39] PRINCE J A, BHUVANA S, BOODHOO K V K, et al. Synthesis and Characterization of PEG-Ag Immobilized PES Hollow Fiber Ultrafiltration Membranes with Long Lasting Antifouling Properties[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 454(6): 538-548.
- [40] VATANPOUR V, SHOCKRAVI A, ZARRABI H, et al. Fabrication and Characterization of Anti-fouling and Anti-bacterial Ag-loaded Graphene Oxide/Polyethersulfone Mixed Matrix Membrane[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 30: 342-352.
- [41] KOSEOGLU-IMER D Y, KOSE B, ALTINBAS M, et al. The Production of Polysulfone (PS) Membrane with Silver Nanoparticles (AgNP): Physical Properties, Filtration Performances, and Biofouling Resistances of Membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2013, 428(12): 620-628.
- [42] MICHAEL R J, SAMBANDAM B, MUTHUKUMAR T, et al. Spectroscopic Dimensions of Silver Nanoparticles and Clusters in ZnO Matrix and Their Role in Bioinspired Antifouling and Photocatalysis[J]. Physical Chemistry Chemical Physics Pccp, 2014, 16(18): 8541-8555.
- [43] STOEHR L C, GONZALEZ E, STAMPFL A, et al. Shape Matters: Effects of Silver Nanospheres and Wires on Human Alveolar Epithelial Cells[J]. Particle and Fibre Toxicology, 2011, 8(1): 36.
- [44] ZHU X, BAI R, WEE K H, et al. Membrane Surfaces Immobilized with Ionic or Reduced Silver and Their Anti-biofouling Performances[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 363(1-2): 278-286.
- [45] HUANG L, ZHAO S, WANG Z, et al. In Situ Immobilization of Silver Nanoparticles for Improving Permeability, Antifouling and Anti-bacterial Properties of Ultrafiltration Membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 499: 269-281.
- [46] CHUNG J S, KIM B G, SHIM S, et al. Silver-perfluorodecanethiolate Complexes Having Superhydrophobic, Antifouling, Antibacterial Properties[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 366(1): 64-69.
- [47] MORONES J R, ELECHIGUERRA J L, CAMACHO A, et al. The Cactericidal Effect of Silver Nanoparticles[J]. Nanotechnology, 2005, 16(10): 2346.
- [48] NISOLA G M, PARK J S, BELTRAN A B, et al. Silver Nanoparticles in a Polyether-Block-Polyamide Copolymer towards Antimicrobial and Antifouling Membranes[J]. RSC Advances, 2012, 2(6): 2439-2448.
- [49] MCQUILLAN J S, INFANTE H G, STOKES E, et al. Silver Nanoparticle Enhanced Silver Ion Stress Response in Escherichia Coli K12[J]. Nanotoxicology, 2012, 6(8): 857.
- [50] CHEN K L, BOTHUN G D. Nanoparticles Meet Cell Membranes: Probing Nonspecific Interactions Using Model Membranes[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(2): 873-880.
- [51] OLESJA B, ANGELA I, ALEKSANDR K K, et al. Particle-Cell Contact Enhances Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles[J]. Plos One, 2013, 8(5): e64060.
- [52] GUNAWAN P, GUAN C, SONG X, et al. Hollow Fiber Membrane Decorated with Ag/MWNTs: toward Effective Water Disinfection and Biofouling Control[J]. ACS Nano, 2011, 5(12): 10033-10040.
- [53] FUCHS A V, RITZ S, PUTZ S, et al. Bioinspired Phosphorylcholine Containing Polymer Films with Silver Nanoparticles Combining Antifouling and Antibacterial Properties[J]. Biomaterials Science, 2013,

- 1(5): 470.
- [54] REN J, HAN P, WEI H, et al. Fouling-resistant Behavior of Silver Nanoparticle-modified Surfaces against the Bioadhesion of Microalgae[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(6): 3829-3838.
- [55] 张新生. 核壳结构纳米  $\text{Ag}@\text{SiO}_2$  的制备及其杀菌、防腐和应用性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2011.
- ZHANG Xin-sheng. Synthesis of Core-Shell  $\text{Ag}@\text{SiO}_2$  Nanoparticles and the Studies of Its Antibacterial, Anticorrosion, and Application Properties[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2011.
- [56] DAS S K, KHAN M M, PARANDHAMAN T, et al. Nano-silica Fabricated with Silver Nanoparticles: Antifouling Adsorbent for Efficient Dye Removal, Effective Water Disinfection and Biofouling Control[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(12): 5549-5560.
- [57] ZHANG S, QIU G, TING Y P, et al. Silver-PEGylated Dendrimer Nanocomposite Coating for Anti-fouling Thin Film Composite Membranes for Water Treatment[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 436(35): 207-214.
- [58] MENDIS E, RAJAPAKSE N, BYUN H G, et al. Investigation of Jumbo Squid (*Dosidicus Gigas*) Skin Gelatin Peptides for Their in Vitro Antioxidant Effects[J]. *Life Sciences*, 2005, 77(17): 2166-2178.
- [59] INBAKANDAN D, KUMAR C, ABRAHAM L S, et al. Silver Nanoparticles with Anti Microfouling Effect: A Study against Marine Biofilm Forming Bacteria[J]. *Colloids and Surfaces B, Biointerfaces*, 2013, 111(6): 636-643.