

# 蛋白质基防生物污染涂层研究进展

王雪霆, 晋晓倩, 葛婉仪, 刘丽媛, 邓旭东\*, 尹大川\*

(西北工业大学 生命学院空间生物实验模拟技术重点实验室, 西安 710129)

**摘要:** 生物污染已成为一个影响全球的当代社会问题, 它波及医疗、食品加工、环境保护等多个领域, 并引发了严重的健康和环境安全隐患。近年来, 蛋白质基涂层作为一种新兴的防污技术, 受到了广泛关注。综述了生物污染在食品、生物医学和工业生产中的危害, 并分析了蛋白质表面涂层策略在防止生物污染中的优势。具体包括, 利用蛋白质特异性结构和功能团, 通过自组装或化学修饰形成抗生物污染涂层; 蛋白质与小分子复合, 以增强抗菌能力; 蛋白质与高分子材料结合, 形成具有优异力学强度和化学稳定性的涂层。最后总结了蛋白质基防污涂层的优势及其未来面临的挑战。

**关键词:** 生物污染; 蛋白质; 防污; 涂层; 表面改性

**中图分类号:** TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2024)23-0031-15

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.23.003

## Research Progress on Protein-based Anti-biofouling Coatings

WANG Xueting, JIN Xiaoqian, GE Wanyi, LIU Liyuan, DENG Xudong\*, YIN Dachuan\*

(Key Laboratory for Space Bioscience and Biotechnology, School of Life Sciences,  
Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

**ABSTRACT:** Biofouling has emerged as a significant global issue which affects various sectors including medical care, food processing, environmental management, and everyday life. The consequences of biofouling are multifaceted and far-reaching, posing considerable risks to both human health and environmental sustainability. This paper seeks to address these critical concerns by providing a comprehensive overview of the diverse hazards posed by biofouling, particularly in the contexts of food production, biomedical applications, and industrial processes. Biofouling can lead to equipment malfunction, reduced operational efficiency, contamination, and increased healthcare-associated infections, making it a priority for industries to develop effective mitigation strategies.

The biofouling process involves the adhesion and accumulation of biological materials, such as proteins, bacteria, and biofilms on surfaces exposed to water or other liquids. Once established, these biofilms will create a breeding ground for pathogens and other microorganisms, exacerbating contamination risks and leading to costly and time-consuming maintenance. This paper explores the underlying mechanisms of biofouling formation, which involves complex biological interactions at the molecular level, including initial protein adsorption followed by bacterial attachment and biofilm development. These

收稿日期: 2024-07-02; 修订日期: 2024-09-26

Received: 2024-07-02; Revised: 2024-09-26

基金项目: 陕西省自然科学基金基础研究计划一般项目(青年)(2023-JC-QN-0116); 陕西省重点研发计划(2023-YBNY-068); 省部共建生物催化与酶工程国家重点实验室 2022 年度开放课题(SKLBEE20220016)

**Fund:** Natural Science Basic Research Program of Shaanxi (2023-JC-QN-0116); Key R&D Project in Shaanxi Province (Grant No. 2023-YBNY-068); Open Research Fund Program of State Key Laboratory of Biocatalysis and Enzyme Engineering (SKLBEE20220016)

引文格式: 王雪霆, 晋晓倩, 葛婉仪, 等. 蛋白质基防生物污染涂层研究进展[J]. 表面技术, 2024, 53(23): 31-45.

WANG Xueting, JIN Xiaoqian, GE Wanyi, et al. Research Progress on Protein-based Anti-biofouling Coatings[J]. Surface Technology, 2024, 53(23): 31-45.

\*通信作者 (Corresponding author)

mechanisms highlight the need for advanced technologies to counteract biofouling before it becomes problematic.

The surface coating technology has become one of the most promising approaches to mitigating biofouling. By creating protective barriers between the surface and the biological environment, these coatings can prevent the adhesion and growth of biological pollutants. Among the various types of antifouling coatings, protein-based coatings have gained significant attention due to their unique properties. Proteins offer a versatile platform for the development of antifouling materials because of their structural diversity and the presence of various functional groups such as hydroxyl, carboxyl, and amine groups. These functional groups enable proteins to interact with surfaces and environmental components in a highly specific manner, making them ideal candidates for creating tailored coatings with antifouling properties.

Protein-based antifouling coatings work by utilizing self-assembly or chemical modification techniques to form surfaces that resist the attachment of biological materials. These coatings show considerable success in preventing the initial stages of biofouling, thereby maintaining the integrity and functionality of the underlying surfaces. This is particularly valuable in applications where surface contamination can lead to severe consequences, such as in medical devices or food processing equipment.

In addition to the inherent antifouling capabilities of proteins, research has demonstrated that the performance of these coatings can be further enhanced by incorporating small molecules or other compounds with antimicrobial properties. For instance, combining proteins with polyphenolic compounds or antimicrobial agents can significantly improve the coatings' resistance to bacterial adhesion and growth. Similarly, the integration of proteins with polymers through covalent or non-covalent bonding has emerged as a key strategy for improving the mechanical strength and durability of these coatings. Polymers provide chemical stability and robustness, allowing the coatings to withstand harsher environmental conditions and prolonging their lifespan.

The paper also identifies the ongoing challenges that must be addressed to facilitate the broader implementation of protein-based antifouling coatings. While these coatings offer superior biocompatibility and protection against biofouling, further research is required to optimize their durability, refine application techniques, and ensure compatibility with a wider range of substrates and environmental conditions. Additionally, cost and scalability remain critical factors that need to be addressed for these coatings become viable for industrial applications.

In conclusion, this review consolidates the current knowledge on protein-based antifouling coatings, emphasizing their potential to revolutionize biofouling management strategies. By offering an environmentally friendly, biocompatible, and effective solution to biofouling, these coatings represent a significant advancement in the quest for sustainable technological solutions. Future research directions include exploring novel protein-based materials, improving coating performance, and developing more cost-effective production methods. This paper contributes to the growing discourse on innovative approaches to managing biofouling, with the ultimate goal of protecting human health and preserving environmental integrity in an increasingly interconnected world.

**KEY WORDS:** biofouling; protein; antifouling; coating; surface modification

目前,生物污染问题已成为全球范围内广泛关注的焦点,它在医疗、食品加工、环境保护及日常生活中都可能引发严重的健康风险和环境问题<sup>[1]</sup>。生物污染主要包括生物大分子的吸附、微生物附着和生长,以及大型生物体的积聚。生物污染物不仅影响物体的外观和功能,还可能诱发疾病,或造成材料的腐蚀损坏,因此开发有效的材料表面防污技术成为当前研究的热点之一。

蛋白质基防污涂层作为一种新兴的防污技术,近年来引起了广泛的关注和研究。相较于传统的化学防污涂层,蛋白质基防污涂层不仅具有良好的生物相容性,还表现出优异的抗污染性能和环境适应性。蛋白质作为生物体内重要的结构和功能分子,在自然界中

呈现出多样化的功能和结构,这为在制备高效防污涂层中提供了丰富的资源和潜力<sup>[2]</sup>。本文旨在综述和分析当前蛋白质基防污涂层的研究进展和应用现状,探讨它在不同领域的潜在应用及未来的发展方向。通过深入理解蛋白质涂层的制备方法、性能优势及其在实际应用中的挑战,可为开发更有效的防污技术提供科学依据和技术支持。

## 1 生物污染

### 1.1 生物污染的危害

生物污染是目前常见的污染源之一,也是全球性难题。生物污染主要指生物分子(如蛋白质、细胞、

微生物)在材料表面的非特异性附着。这种附着显著降低了材料的性能和使用寿命,同时大幅增加了运营成本<sup>[3]</sup>。生物污染广泛影响生产和生活的各个方面,包括但不限于食品工业、生物医学、工业生产及交通运输等领域<sup>[4-7]</sup>。

在食品行业,微生物附着在食品上会导致其迅速腐败。引起食品腐败的细菌种类繁多,主要包括大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、沙门氏菌和肉毒梭菌等<sup>[8]</sup>。1982 年,大肠杆菌首次被确认是肠道病原体和食源性疾病的主要来源。当人类摄入被大肠杆菌污染的食物后,可能发生出血性结肠炎、溶血性尿毒综合征及急性肾衰竭等疾病<sup>[9]</sup>。金黄色葡萄球菌是食源性致病菌中的第三大类,当人类食用被金黄色葡萄球菌污染的食物后,可能出现呕吐和腹痛等症状,严重时可能引发败血症或脓毒症<sup>[10]</sup>。此外,金黄色葡萄球菌被摄入后仍能保持高活性,因为它可以抵抗胃蛋白酶、肾素和胰蛋白酶的侵蚀。沙门氏菌常见于蛋、奶、肉及其加工食品,人类摄入后可能会导致发热和腹泻。沙门氏菌具有很强的生存能力,能够长时间存在于食品中。研究表明,部分沙门氏菌可以在宿主体内存活数年之久<sup>[11]</sup>。肉毒梭状芽孢杆菌主要存在于植物类食品中,尤其是豆类和谷物中。该菌能够产生肉毒杆菌神经毒素(BoNT),食用后可能引发慢性神经麻痹。

在生物医学领域,生物污染给患者带来了极大的痛苦,不仅延长了治疗周期,还增加了经济负担和医疗成本。医用材料表面的生物污染主要由细胞、蛋白质等与材料表面的非特异性黏附(如氢键、疏水相互作用、范德华力等)引起,进而触发机体的凝血机制和免疫反应<sup>[12]</sup>。纤维蛋白原是人体血液中常见的血浆蛋白之一,当其吸附在医用材料表面时,会导致血小板进一步黏附,并激活凝血通路,从而形成血栓<sup>[13]</sup>。除了机体自身的生物分子污染外,当医用材料表面被细菌等微生物污染时,可能引发伤口感染等问题,严重时危及生命,如图 1 所示<sup>[14]</sup>。根据美国疾控中心报告,美国每年约有 170 万患者受到生物污染的影响,其中约 9.8 万人因此死亡<sup>[15]</sup>。此外,医疗领域的

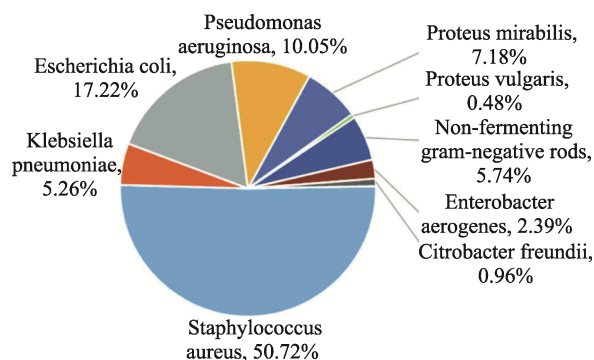


图 1 临床上常见的细菌感染种类<sup>[14]</sup>

Fig.1 Common types of bacterial infections in clinical practice<sup>[14]</sup>

生物污染极大地增加了患者的经济负担,每年因生物污染导致的额外治疗费用高达 284~338 亿美元<sup>[16]</sup>。

生物污染同样严重影响着工业生产领域。过滤膜通常用于水净化处理,但水中的蛋白质、微生物及其他水生物附着在膜表面,会显著降低其净化效果。主要原因是这些生物污染物在滤膜表面大量沉积,增大了传质阻力,导致滤膜的孔隙减小、流量下降,从而降低了使用效率<sup>[17]</sup>。对于单纯的结晶污垢或胶体/颗粒污垢,可以通过简单的预处理或定期清理来解决。然而,微生物污染具有强大的自我繁殖能力,即使少量微生物也会在短时间内迅速繁殖,并覆盖过滤膜,严重影响了过滤膜的过滤效率和长期使用率<sup>[18-19]</sup>。在海洋船舶领域,虽然电化学腐蚀较为常见,但是比电化学腐蚀更为棘手的问题则是海洋中生物污染现象<sup>[20]</sup>。海洋中的微生物或大型水生物容易附着在船体表面,导致船体遭受严重的生物腐蚀,如图 2 所示<sup>[21]</sup>。此外,生物污染会改变船体的重量和表面粗糙度,增加运行时的阻力,导致额外的燃料消耗和更高的运营成本,进一步增大二氧化碳和硫氧化物的排放量。如果非本土物种附着在船体表面并迁移,还可能引发外来物种入侵,破坏生态平衡。由此可见,生物污染涉及生产生活的各个方面,带来了巨大的危害和困扰。

## 1.2 生物污染的形成

如前所述,生物污染问题影响着日常生活的各个方面,想要找到有效的防控策略,首先需要全面了解生物污染的形成过程。许多研究表明,无论在哪个领域,生物污染的发生过程都是复杂且具有阶段性<sup>[22]</sup>。通常来说,大致分为以下 4 个阶段,如图 3 所示。

1) 有机分子基膜的形成。有机分子基膜的形成主要是因生物体分泌的有机分子(如蛋白质、多糖、腐殖酸和氨基酸等)在材料表面发生黏附和聚集。这些分子通过静电力、范德华力及氢键相互作用与材料表面结合<sup>[23]</sup>。该过程非常迅速,通常在几秒钟或几分钟内这些生物大分子就能在材料表面迅速聚集,并形成基膜。尽管基膜的形成通常是可逆且不稳定的,但它仍然改变了材料的表面性质,并为后续的生物污染提供了基础<sup>[24]</sup>。

2) 微生物的可逆黏附。在第 2 阶段,细菌或细胞通过重力、布朗运动、疏水相互作用或自身运动等方式到达材料表面,并依靠范德华力等弱相互作用力可逆地附着在基膜上<sup>[25-26]</sup>。该过程通常在基膜形成后的几分钟至几十分钟内发生,为后续稳定的生物膜形成奠定基础<sup>[27]</sup>。

3) 微生物膜的形成。在微生物可逆黏附后,微生物膜的不可逆黏附随之而来。附着在材料表面的微生物通过分泌大量胞外聚合物(Extracellular Polymeric Substances, EPS),并通过共黏附、二元分裂和表面流动等方式,形成吸引更多微生物的生物膜<sup>[28]</sup>。当更

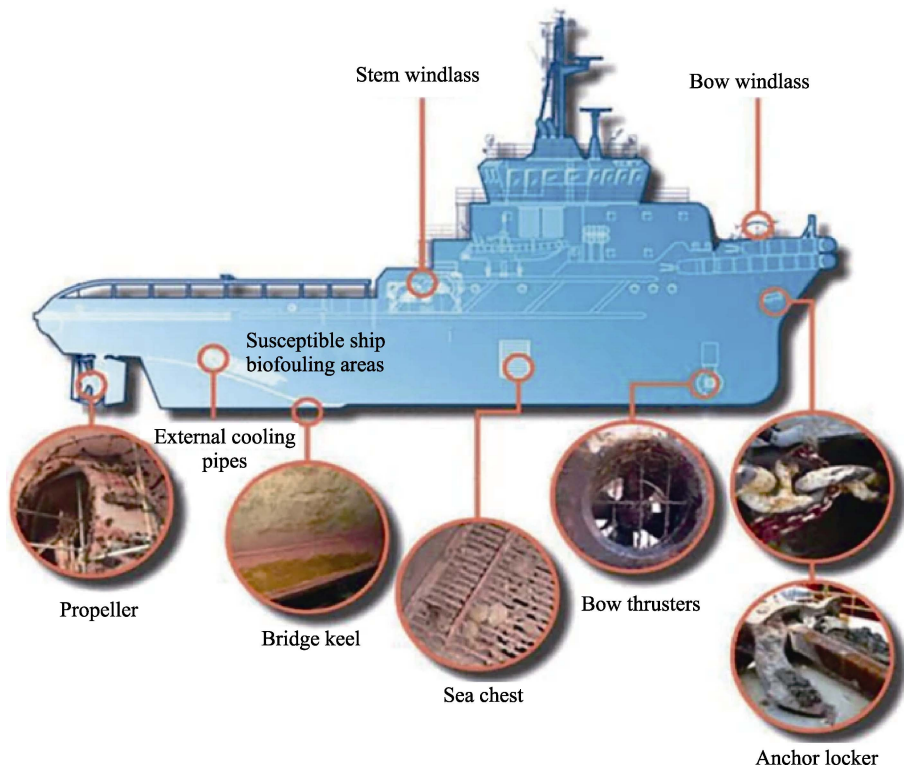


图 2 船体表面存在的生物污染现象<sup>[21]</sup>  
Fig.2 Biofouling on ship surface<sup>[21]</sup>

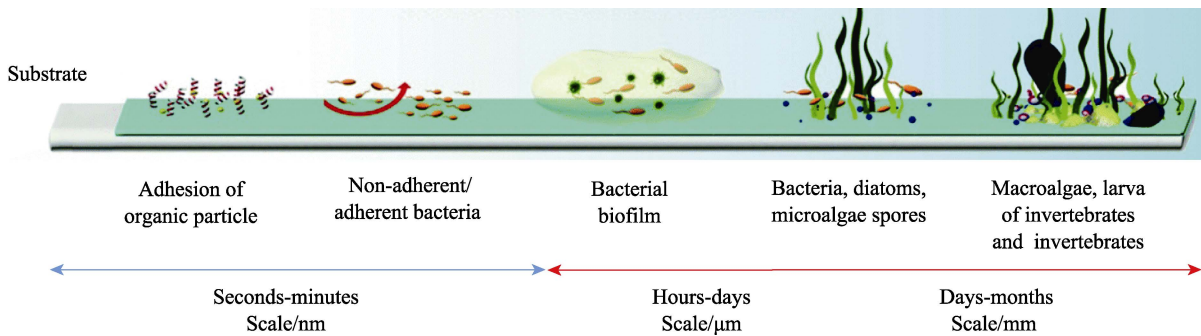


图 3 生物污染的发展过程示意图<sup>[22]</sup>  
Fig.3 Schematic diagram for development process of biofouling<sup>[22]</sup>

多的微生物附着在材料表面时，所形成的生物膜变得愈发稳定，即为不可逆的微生物黏附过程。此外，在生物膜成熟后期，基于剪切应力、养分供给和厌氧生长条件等因素，生物膜还会进一步扩散<sup>[29]</sup>。生物膜的形成通常需要数小时到数天时间，为后续的大规模污染奠定了基础。

4) 大型生物污染的发生。大型生物污染在工业生产领域（特别是海洋船舶领域）较为常见。生物膜的存在为周围生物提供了营养和结合位点，吸引其他原核生物、藻类和贻贝等的附着。大型生物的附着过程分为 2 步，首先通过重力、静电相互作用和范德华力附着在表面，然后通过分泌胞外聚合物（EPS）实现稳定定植<sup>[24]</sup>。此外，在分泌 EPS 的过程中，大型生物会不断滑移，以找到最佳结合位点<sup>[22]</sup>。大型生物

污染通常在几天至几周内完成，物种类型主要由生物膜中微生物的含量决定。

### 1.3 生物污染防治的表面涂层策略

如上文所述，生物污染问题涉及面广，因此找到一种高效、稳定、绿色环保且经济的表面改性技术来阻止生物污染的形成至关重要。目前，材料表面改性的主要方法有 2 种：表面接枝法和表面涂层法<sup>[30]</sup>。表面接枝法主要依赖化学方法，通常通过酸碱处理或聚合反应实现。虽然化学接枝法能够选择性修饰材料表面的官能团，改性效果显著，但它也存在时间长、副产物多和工艺复杂等问题。相比之下，表面涂层策略无疑是一个优选方案。表面涂层能够保持材料原有的特性，如强度、孔隙率和柔韧性，同时赋予材料抗



菌、防污、防腐和亲疏水等新功能。此外, 表面涂层方法可以通过定向修饰表面的化学组分或结构, 实现对生物污染的有效控制。通过合理设计涂层的成分和结构, 还可以实现对特定类型生物的选择性抑制, 从而降低生物污染的风险<sup>[31]</sup>。表面涂层策略适用于各种类型和形状的基底材料, 包括金属、聚合物和陶瓷等。这种灵活性使得表面涂层技术广泛应用于医疗器械、食品包装、水处理设备等领域, 满足不同场合对生物污染防治的需求。值得注意的是, 许多表面涂层方法采用环保材料和工艺, 对环境和人体健康无害。这些涂层不会释放有毒物质或污染周围环境, 符合可持续发展的原则, 因而得到了广泛应用和认可<sup>[32]</sup>。

## 2 蛋白质基防生物污染涂层

在防污涂层领域, 生物启发的表面涂层策略具有显著优势。蛋白质作为天然生物大分子, 具备良好的生物相容性, 对人体和环境无害。相较于其他生物分子, 蛋白质的提取过程相对简单, 因此生物启发的蛋白质基防污涂层在医疗器械、生物传感器等生物学应用中具有广阔的应用潜力。蛋白质基涂层源于天然生物材料, 不含毒害成分, 无须使用有机溶剂或其他有害化学品, 具有较高的环境友好性和可持续性。此外, 蛋白质富含多种官能团, 通过改变其结构或添加功能性修饰基团, 可实现抗污染、生物识别、药物释放等多种功能<sup>[33]</sup>。

### 2.1 蛋白质基防污涂层的优势

#### 2.1.1 成本

蛋白质基涂层的成本通常较高, 尤其是用于高纯度和功能化的蛋白质中。随着生物技术的发展, 蛋白质生产和提取的成本正在逐步下降。此外, 在高附加值的应用领域, 如生物医学器械和植入物中, 蛋白质基涂层的成本可以通过其独特的性能得到合理化<sup>[34]</sup>。

聚合物涂层的成本较低, 其生产工艺成熟, 适用于大规模工业应用<sup>[35]</sup>。某些高性能聚合物(如含氟聚合物)可能较昂贵, 但其性能在某些特定应用中未必优于蛋白质基涂层<sup>[36]</sup>。

无机涂层材料的成本低廉, 且具有高耐久性, 但其制备过程通常需要高温处理, 增加了整体的生产成本<sup>[37]</sup>。此外, 某些无机涂层可能缺乏蛋白质基涂层的生物相容性, 限制了它在生物医学领域的应用。

#### 2.1.2 耐久性

蛋白质基涂层在某些苛刻环境中的耐久性可能不如无机或聚合物涂层, 但通过合理的设计和修饰, 蛋白质涂层可以表现出较强的稳定性。例如, 通过与高分子材料的复合, 蛋白质基涂层的力学强度和耐化

学性可以显著提高, 使其在生物医学和环境应用中具备竞争力。

聚合物涂层的耐久性因材料而异。尽管大多数聚合物涂层在一般环境下表现出良好的耐用性, 但在高温或腐蚀性环境中, 某些聚合物可能会降解或失效<sup>[38]</sup>。相比之下, 蛋白质基涂层在温和环境下更具优势, 尤其是在需要低毒性的应用中。

无机涂层通常具有极高的耐久性, 尤其在腐蚀性环境中表现突出, 然而其刚性和脆性可能限制它在柔性材料或复杂形状表面的应用, 而蛋白质基涂层可以通过柔性设计适应各种复杂表面, 具有独特的应用优势。

#### 2.1.3 生物相容性

蛋白质基涂层的最大优势在于其出色的生物相容性。由于蛋白质是天然的生物分子, 蛋白质基涂层能有效避免生物排斥反应, 特别适用于生物医学设备、组织工程和植入物等领域。此外, 蛋白质基涂层可通过特定功能化设计进一步增强其抗菌性和抗生物污染能力。

聚合物涂层的生物相容性因材料而异。尽管医用聚合物(如聚乙二醇, PEG)表现出良好的生物相容性, 但其他材料可能在生物系统中引发不良反应<sup>[39]</sup>。相比之下, 蛋白质基涂层在体内环境中通常更为安全和稳定。

无机涂层一般具有较好的生物相容性, 尤其是一些生物惰性材料, 如二氧化硅和氧化铝<sup>[40]</sup>。然而, 无机涂层在体内可能引发轻微的炎症反应, 特别是长期植入时<sup>[41]</sup>。蛋白质基涂层更适合于长期植入物或需与生物组织直接接触的应用。

### 2.2 蛋白质基防污涂层的制备方法

传统的表面改性方法通常需要在基底材料上引入特定的官能团, 以确保与涂层之间形成牢固的相互作用。相比之下, 蛋白质本身具有丰富的功能基团, 能够在适当条件下与底层材料形成多重结合位点。这些功能基团包括金属-S 配位、氢键、疏水相互作用和静电相互作用等(图 4a), 这些相互作用有助于蛋白质与各种不同材料之间形成强大的界面黏附力<sup>[42]</sup>。基于这种界面黏附力, 蛋白质基涂层的形成无需复杂精密的设备或烦琐有毒的反应步骤即可在材料表面形成稳定的涂层, 如图 4b 所示。

从蛋白质基涂层的形成机制来说, 蛋白质基防污涂层的制备常用的方法包括物理吸附、化学交联、自组装、类淀粉样蛋白质涂层、多酚-蛋白组装等。

1) 物理吸附, 将蛋白质通过非共价相互作用(如静电作用、氢键和疏水相互作用)附着在基材表面<sup>[43]</sup>。这种方法通常不需要复杂的化学处理, 操作简单, 能够在短时间内形成蛋白质涂层。物理吸附的主要优势

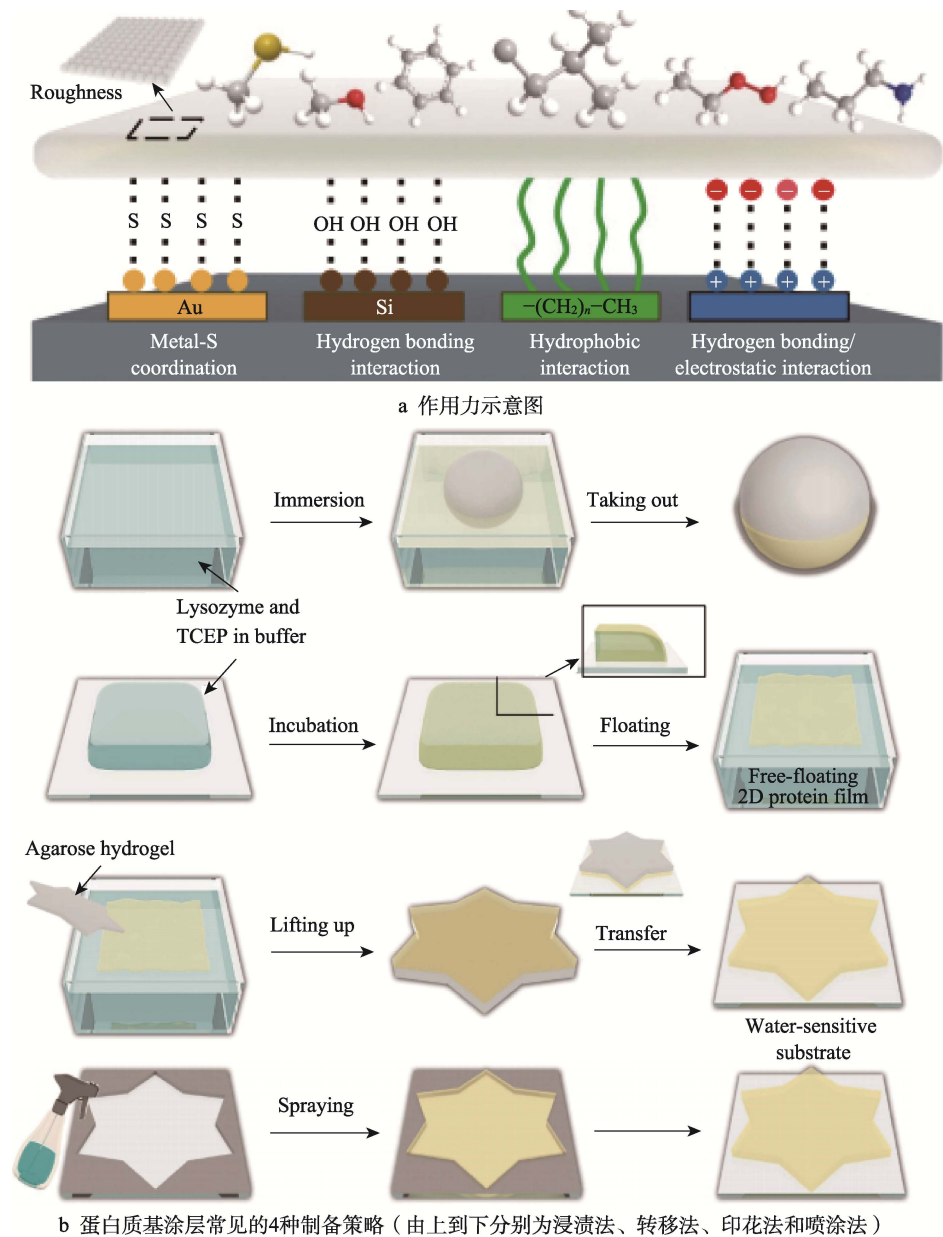


图 4 蛋白质涂层与底物多重结合的示意图<sup>[42]</sup>  
Fig.4 Schematic of multiplex binding of protein coating to substrate<sup>[42]</sup>: a) schematic diagram of action force; b) four strategies to prepare protein coatings (from top to bottom: impregnation, transfer, printing and spraying methods)

在于其操作简便、成本低且对基材无损伤。它适用于多种基材，包括金属、玻璃和聚合物表面，且可以保留蛋白质的天然活性。由于相互作用较弱，物理吸附的涂层稳定性较差，容易受到环境条件（如 pH、离子强度）的影响而发生脱落，这限制了它在苛刻环境下的应用。

2) 化学交联，利用共价键将蛋白质固定在基材表面<sup>[44]</sup>。常用的化学交联剂包括戊二醛、N-羟基琥珀酰亚胺（NHS）和碳二亚胺（EDC）等，这些交联剂能够将蛋白质的功能团（如氨基、羧基）与基材表面的反应位点结合<sup>[45]</sup>。化学交联能够形成稳定的共价键，显著提高涂层的耐久性和稳定性。此外，通过选择不同的交联剂和反应条件，可以精确调控涂层的厚

度和密度。由于涉及化学反应，化学交联可能会影响蛋白质的天然结构和功能，导致其活性下降。此外，化学交联过程较为复杂，可能需要严格的反应条件和多步操作。

3) 自组装技术。依赖于蛋白质分子间的非共价相互作用（如氢键、静电相互作用）在基材表面形成有序的涂层<sup>[46]</sup>。这种方法通常使用经过修饰的蛋白质或功能化的基材，促使蛋白质在特定条件下自发排列。自组装方法能够在纳米尺度上精确控制涂层的结构和功能，形成高度有序的涂层<sup>[47]</sup>。此外，自组装过程通常较温和，可以保留蛋白质的活性。自组装涂层的稳定性较依赖于环境条件，可能在极端条件下发生结构破坏或脱落。同时，自组装过程对材料和条件的

要求较高, 不易实现大规模生产。

4) 类淀粉样蛋白质涂层通过蛋白质在特定条件下(如酸碱度、温度、二硫键还原剂)发生结构转变, 形成具有淀粉样特征的纤维状结构<sup>[48]</sup>。这种结构具有高力学强度和抗降解能力, 能够在基材表面形成稳定的涂层, 并且类淀粉样蛋白质涂层具有极高的稳定性, 能够在极端环境下保持涂层的完整性<sup>[49]</sup>。此外, 这种涂层能够显著抑制微生物的附着和生长, 具有良好的防污性能。类淀粉样蛋白质的形成需要在特定条件下进行, 可能导致部分蛋白质的活性丧失。

5) 多酚-蛋白组装是利用多酚化合物(如单宁酸、绿原酸等)与蛋白质之间的非共价相互作用(如氢键、 $\pi$ - $\pi$  堆积)在基材表面形成涂层<sup>[50]</sup>。多酚-蛋白涂层具有良好的生物相容性和抗氧化性能, 多酚化合物还可以赋予涂层额外的抗菌和抗生物污染能力。该方法操作简便, 适用性强, 能够在多种基材上制备涂层。多酚-蛋白涂层的稳定性受到多酚与蛋白质相互作用强度的影响, 可能在一定条件下发生解离<sup>[51]</sup>。此外, 多酚的选择和蛋白质的相互作用模式较复杂, 其制备条件的优化较为困难。

## 2.3 蛋白质基防污涂层的作用机制

蛋白质基防污涂层通过调控蛋白质的表面特性(如亲水性、表面电荷、结构排列等)实现对生物污染的有效抵抗。具体机制包括抑制外源蛋白质的吸附, 阻止细菌的黏附与生长, 以及干扰生物膜的形成过程。此外, 蛋白质基涂层不仅能够通过物理屏障效应防止污染物附着, 还可以通过化学修饰或复合物的引入增强抗菌性能, 提供多重防护。

1) 蛋白质基涂层的抗蛋白质吸附能力通常源于涂层表面物理化学特性的调控。例如, 表面疏水性或亲水性的调整, 表面电荷的分布, 以及蛋白质的特异性功能团(如羟基、胺基)的展示, 都可以影响蛋白质的吸附行为。高度亲水性的涂层往往能够形成一层水分子层, 阻碍外部蛋白质的吸附<sup>[52]</sup>。Gao 等<sup>[53]</sup>以淀粉样蛋白质涂层为基础, 通过接枝高分子氟化物以形成稳定的具有良好防污效果的超疏水涂层。除此之外, 他们还在该相变蛋白质涂层的基础上接枝了亲水性两性离子甜菜碱, 依靠其优异的亲水性及表面零电荷分布的特点, 实现了抵抗非特异性蛋白质吸附的功能<sup>[54]</sup>。

2) 抗细菌黏附通常通过涂层表面结构和化学特性的精细控制来实现。例如, 通过调控表面纳米结构, 涂层可以创造出不利于细菌黏附的物理环境, 如微米或纳米尺度的粗糙度。同时, 部分蛋白质(如溶菌酶)本身具有抗菌功能, 在其表面进行一定的化学修饰(如引入亲水性两性离子)可以在分子水平上抑制细菌的附着, 并杀死细菌。Mou 等<sup>[55]</sup>提出了一种“装甲坦克”策略, 即氧化剂介导的部分构象转变的溶菌酶与超亲水的聚-2-甲酰氧乙基磷酸胆碱结合, 并组装

到基底材料表面。涂层中的溶菌酶能够有效杀死细菌, 并抑制微生物膜的形成, 同时聚-2-甲酰氧乙基磷酸胆碱分子刷提供了超亲水性, 能够有效抑制蛋白质和细菌的黏附。在体外循环试验中, 经该涂层处理后的管材显示出长期抗血栓的能力, 这种“装甲坦克”策略为预防医疗设备上的生物污染和血栓闭塞提供了一种有前景的解决方案。

3) 生物膜的形成通常是细菌附着后的一个多步骤过程。蛋白质基涂层可以通过阻止初始细菌的黏附、干扰细菌间信号的传递(如抑制群体感应), 以及破坏已形成的生物膜结构, 防止生物膜的形成。某些涂层可以通过持续释放抗菌物质或调节涂层表面的化学环境来抑制生物膜的生长。有研究表明, 银离子的存在不仅能够促进蛋白质涂层的形成, 更能够阻止微生物的黏附, 并显著抑制生物膜的形成<sup>[56]</sup>。Zhang 等<sup>[57]</sup>利用仿贻贝黏附蛋白通过紫外线照射在各种基材上, 制备了蛋白质-纳米银涂层。该涂层对革兰氏阴性菌和革兰氏阳性菌都表现出优异的抑制效果, 并且可以通过水刺激释放 99% 的覆盖细菌, 有效抑制了微生物膜的形成。需要考虑的是, 纳米银在高浓度下会对机体产生毒性, 因此在实际应用中如何合理控制纳米银的负载量显得至关重要。

4) 海洋类大型生物污染的发生往往也是依靠分泌各种生物黏合剂(如糖蛋白)来实现<sup>[58]</sup>。为了有效防止海洋生物污染, 除了将蛋白质基涂层与其他抗菌剂或高分子结合以外, 还可以利用蛋白酶来降解海洋生物分泌的糖蛋白<sup>[59]</sup>。Kristensen 等<sup>[60]</sup>研究了含有淀粉、葡萄糖淀粉酶和己糖氧化酶的涂层在防污方面的潜力, 在这些酶的共同作用下, 生成了过氧化氢。基于过氧化氢的释放, 该涂层能够有效抑制大多数海洋假单胞菌生物膜的形成, 但是将该含酶涂层在模拟过滤海水的生物膜反应器中进行测试时, 并未观察到预期的抑制效果, 对照组与过氧化氢释放表面上的细胞数量相近。

## 2.4 蛋白质基防污涂层研究进展

### 2.4.1 蛋白质基自组装防污涂层

构建蛋白质基自组装防污涂层通常依赖蛋白质的分子相互作用。该过程包括几个关键步骤: 首先是蛋白质分子在基底材料表面的吸附, 随后通过氢键、疏水作用、范德华力等在表面自组装形成有序结构<sup>[61]</sup>。蛋白质通过这些作用力逐渐形成重叠层, 覆盖整个表面, 形成一层连续的涂层, 并且随着蛋白质分子在表面的结晶或凝聚, 涂层的稳定性和耐久性得到增强<sup>[61]</sup>。

牛血清白蛋白(BSA)是血浆中含量最高的蛋白质, 其主要功能包括维持血液的渗透压、提供 pH 缓冲, 以及运输多种小分子(如钙和胆红素等)<sup>[62]</sup>。BSA 具有抵抗外界蛋白质非特异性吸附的能力, 因此常被用作免疫荧光实验的钝化剂<sup>[63]</sup>。Hu 等<sup>[64]</sup>利用还



原剂三(2-巯基乙基)磷盐酸盐(TCEP)快速还原BSA内部的二硫键,通过类淀粉样蛋白聚集,形成了致密的蛋白纳米涂层,这种纳米涂层可以通过简单的浸渍或喷涂方式附着在绝大多数材料表面,如图5所示。该纳米涂层表现出卓越的稳定性和与底层基材的黏附性,能够有效抵抗多种污染物(包括蛋白质、血清、细胞裂解物、细胞和微生物等)的非特异性吸附。

传统家用洗涤剂通常含有阴离子表面活性剂,这些化合物可能在使用过程中对环境造成污染,并对生态系统产生毒害,因此迫切需要一种有效方法来减少油污与基材之间的黏附力,创造出一种简便且减少洗涤剂使用的清洁方式。考虑到人们日常膳食中对蛋白质的需求量,利用蛋白质涂层来降低日常生活中油污的污染是非常理想的选择。为此,Feng等<sup>[65]</sup>提出了一种利用蛋白质基涂层结合纤维素纳米晶体的方案,以降低餐具上油污的污染,如图6所示。将相变溶菌酶(PTL)和纤维素纳米晶体(CNCs)制备成涂层后,能够显著降低常见基材上油污的黏附强度。通过这种方法制备的蛋白质基纳米涂层表现出显著的成本效益,仅在使用水清洗餐具时,就可节省57.7%的水和83.3%的能量。

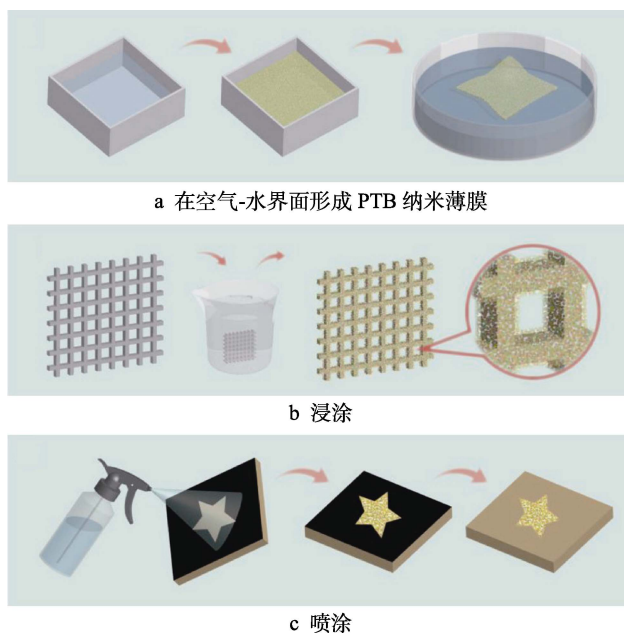


图5 类淀粉样 BSA 涂层的基本制备过程示意图<sup>[64]</sup>  
Fig.5 Schematic diagram for basic preparation process of amyloid-like BSA coating<sup>[64]</sup>:  
a) formation of PTB nanofilm at air-water interface;  
b) dip; c) spraying

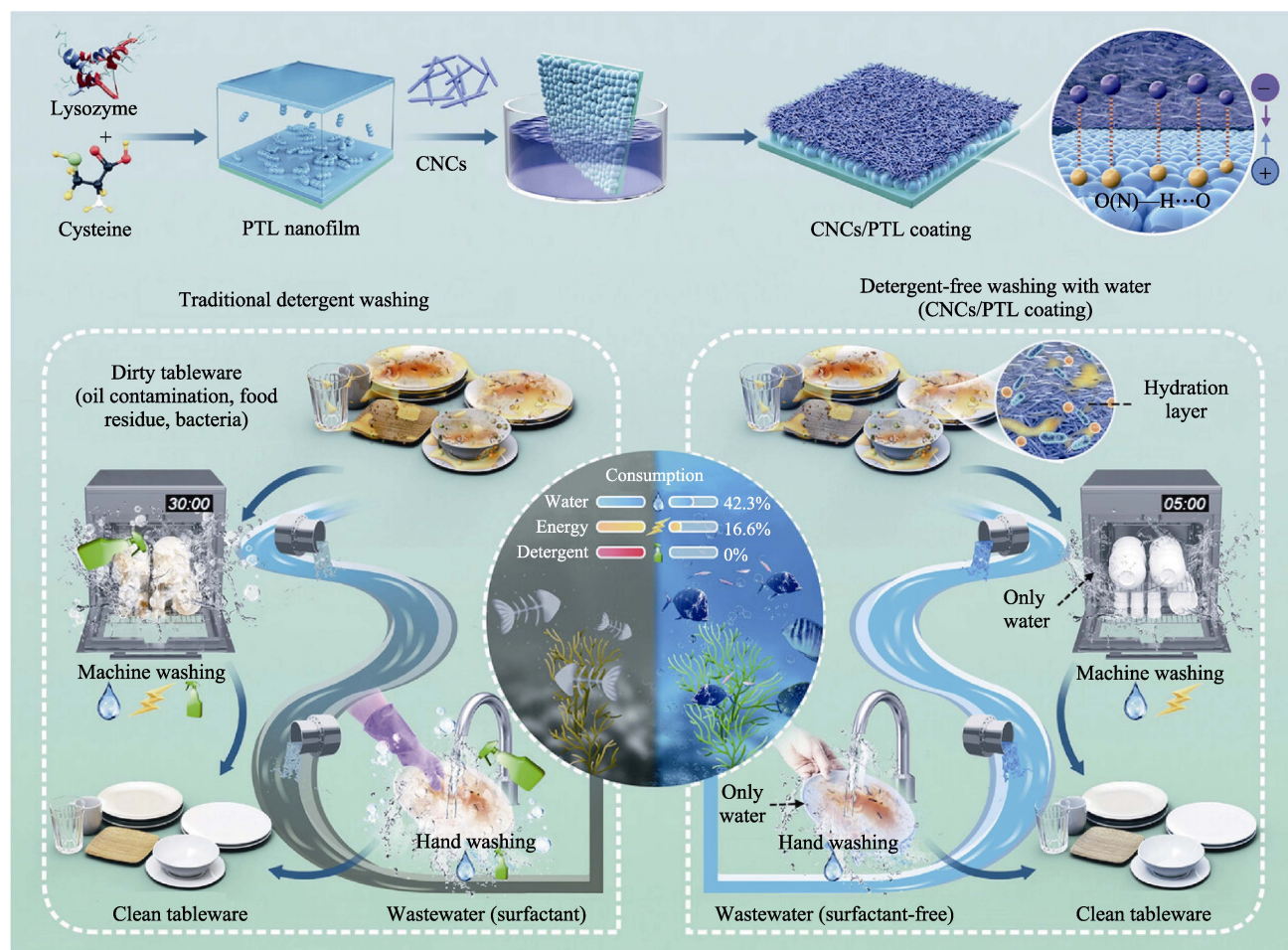


图6 纤维素纳米晶体/相变溶菌酶(CNC/PTL)涂层的制备及用水去除日用品上无表面活性剂油污示意图<sup>[65]</sup>  
Fig.6 Schematic diagram for preparation of cellulose nanocrystal/phase-transitioned lysozyme (CNC/PTL) coating and subsequent surfactant-free oil-stain removal by water on daily articles<sup>[65]</sup>



2.4.2 蛋白质-小分子复合防污涂层

蛋白质是一种具有多种功能团的生物基材料，可以通过化学交联、生物偶联、自组装及非共价相互作用等方式与小分子结合，以扩展其应用范围<sup>[54,66]</sup>。蛋白质-小分子复合防污涂层既保留了蛋白质涂层的特性，又赋予其多种优势。这种复合涂层可以根据特定功能需求进行定制，通过小分子的不同化学修饰，调节涂层的性能，例如表面的疏水性、亲水性或抗菌性<sup>[67]</sup>。此外，通过小分子的精确合成和结构调控，提升了整个涂层的可控性，使其能够精细调节性能，满足不同的应用需求。

Gao 等<sup>[53]</sup>经过蛋白质涂层的疏水化处理，成功实现了高效的超疏水性能，如图 7a 所示。这种超疏水表面的静态水接触角高达 156°~168°，并能够在各类材料表面（如半导体、陶瓷、金属、纺织品和塑料）

形成稳定的涂层，如图 7b 所示。该基于蛋白质-小分子复合的超疏水涂层具有优良的力学性能和热稳定性，在 196~200 °C 的温度范围内能够保持稳定。此外，该涂层还表现出卓越的化学稳定性，能够有效抵御油污污染，并保持超疏水特性。

在液体环境中，涂层的稳定性显得至关重要。目前，常见的制备蛋白质基涂层的方法主要包括物理吸附和化学接枝。物理吸附适用于各种表面，但其稳定性较差。化学接枝的稳定性较高，但需要经过复杂的预处理过程<sup>[68]</sup>。小分子的接枝能显著提升蛋白质涂层的稳定性。Lyu 等<sup>[69]</sup>受到昆虫外骨骼的启发，利用酚氧化酶辅助的酚多胺化学策略，成功将氢咖啡酸（HCA）与牛血清白蛋白（BSA）结合，形成了 BSA@HCA 复合物，并在底物表面构建了高稳定性的 BSA@HCA 涂层，如图 8a 所示。BSA@HCA 涂层展

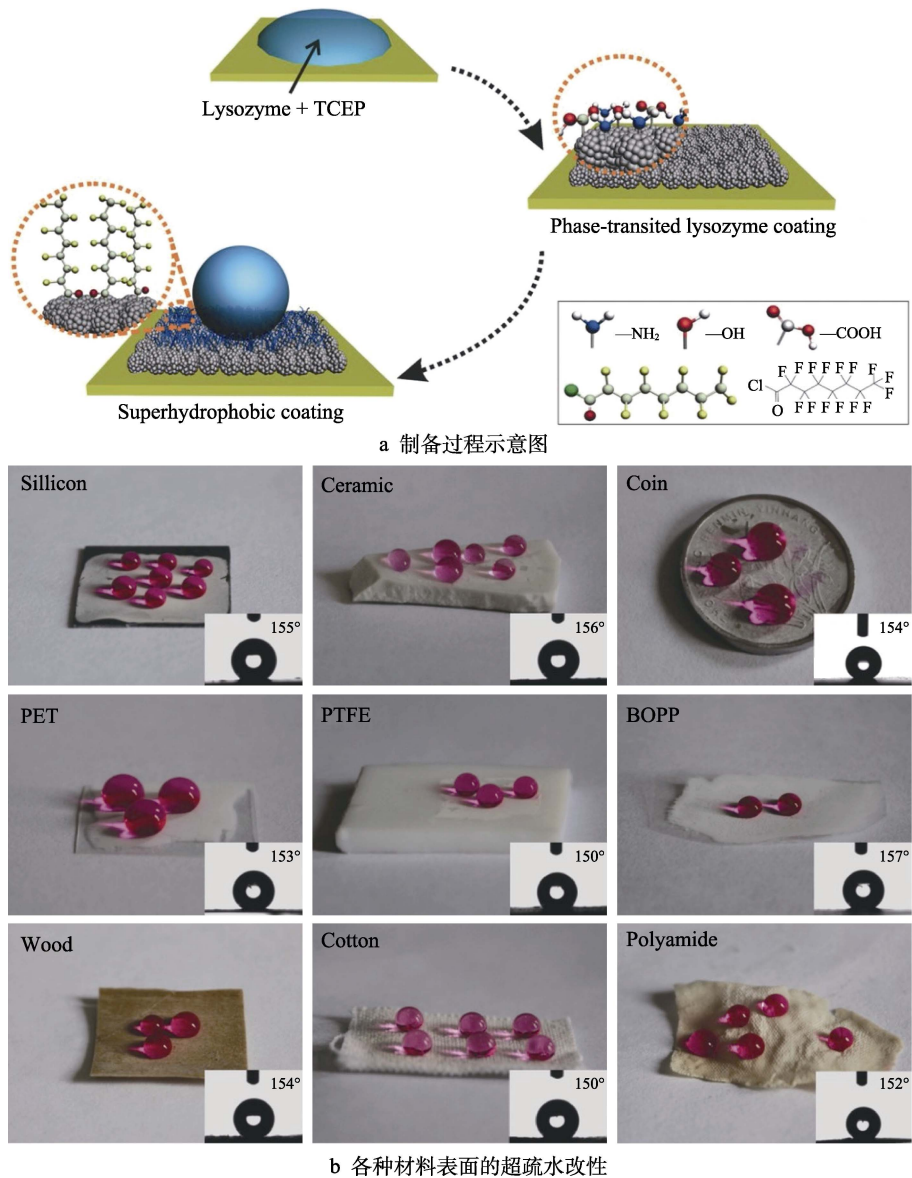
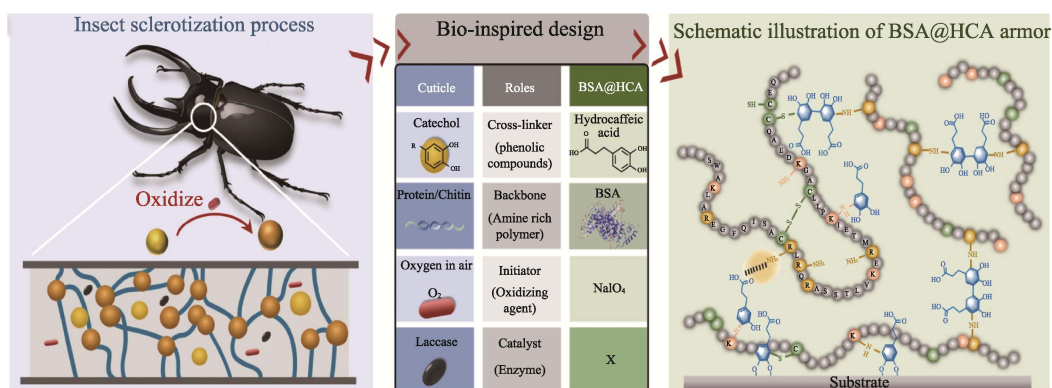
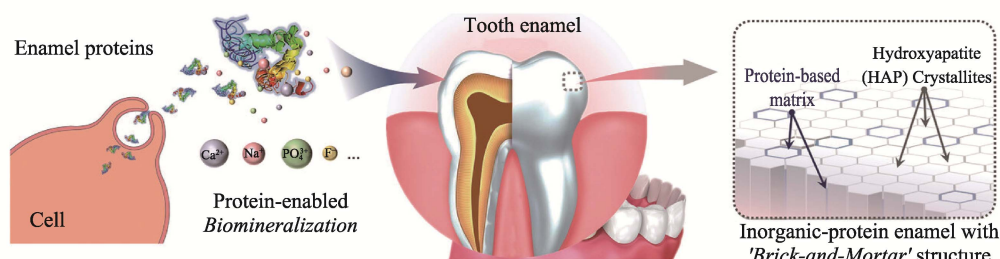
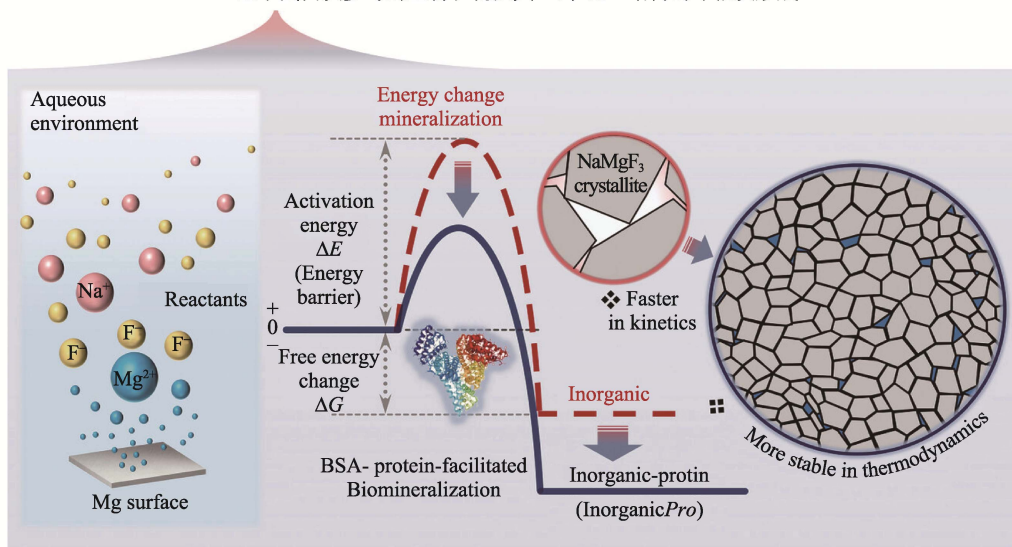


图 7 相变溶菌酶超疏水涂层示意图<sup>[53]</sup>: a) schematic diagram of preparation process; b) superhydrophobic modification on a variety of material surfaces

a 昆虫角质层的硬化（左）和BSA@HCA涂层的形成机制（右）<sup>[69]</sup>

b 基于蛋白质参与的生物矿化及其“砖-瓦”结构的牙釉质形成



c 传统无机涂层和无机-蛋白涂层在形成过程中能量变化的差异

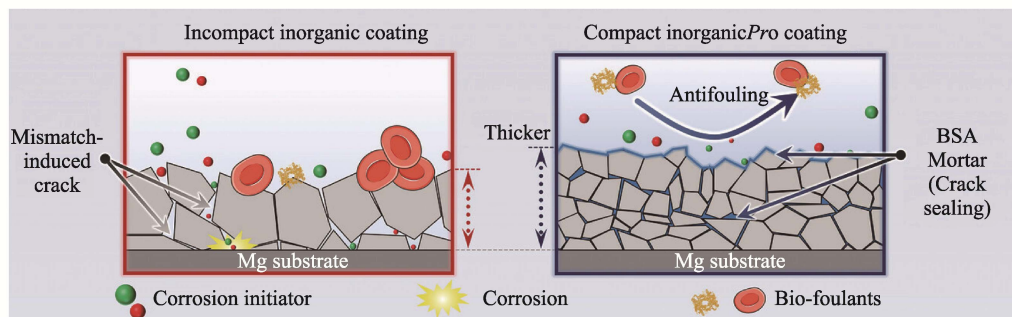
d BSA的掺入填补了砂浆功能密封涂层内的残余裂缝<sup>[70]</sup>

图 8 BSA 基防生物污染涂层制备示意图

Fig.8 Schematic diagram for preparation of BSA-based anti-biofouling coatings: a) sclerotization of insect cuticle (left) and formation mechanism of BSA@HCA coating (right)<sup>[69]</sup>; b) tooth enamel formation based on protein-involved biomineralization and its "brick-and-mortar" structure; c) schematic diagram for energy change in formation of conventional inorganic coatings and new biomimetic inorganic protein coatings in this work; d) BSA fulfilling the "mortar" function of sealing residual cracks in the coating<sup>[70]</sup>

现出卓越的抗污染性能和耐久性, 在体外血液循环实验中, 将表面血栓减少了 95%, 并且在 PBS 中浸泡 28 d 后, 仍保持超过 60% 的抗污染能力。此外, BSA 与小分子无机化合物结合也展示出良好的防污效果, 并且根据具体的使用场景, 可以赋予涂层新的功能。受到牙齿釉质的启发, Zhao 等<sup>[70]</sup>开发了一种双保护无机-蛋白质涂层, 如图 8b 所示。该涂层通过在镁表面引入牛血清白蛋白 (BSA) 和氟化钠 (NaF), BSA 蛋白质与镁离子的结合降低了  $\text{NaMgF}_3$  纳米颗粒生成的能量壁垒, 从而形成了更细小的纳米颗粒, 如图 8c 所示。BSA 还在涂层中充当了“砂浆”的作用, 填补了传统无机涂层的缝隙, 显著提高了涂层的抗生物腐蚀和防污性能, 如图 8d 所示。相较于传统的无机小分子涂层, 该涂层使基底材料的防腐性能提升了 2 倍, 抗生物污染性能提高了 10 倍。然而, 在材料制备过程中, 为了更好地将 BSA 固定在涂层上, 利用戊二醛进行了交联, 这无疑对该涂层的生物相容性产生了一定影响, 如何降低在实际应用过程中对机体的

损害有待进一步研究。

#### 2.4.3 蛋白质-高分子复合防污涂层

与蛋白质-小分子复合防污涂层类似, 蛋白质还可以利用其多官能团的特性与高分子形成复合涂层。蛋白质和高分子可以通过静电作用、疏水相互作用或范德华力等结合在一起<sup>[71]</sup>。此外, 引入适当的化学交联剂 (如 N-羟基琥珀酰亚胺酯 (NHS)、1-乙基-3-(3-二甲氨基丙基)碳二亚胺 (EDC) 等) 促使蛋白质与高分子发生化学反应, 也可以形成复合物<sup>[54]</sup>。还可以通过在蛋白质和高分子表面引入特定的官能团 (例如利用羟基化学反应, 将蛋白质表面的氨基和羟基与高分子上的羧基发生反应), 从而形成酯键连接<sup>[72]</sup>。

受到攀爬植物藤刺结构的启发, Zhao 等<sup>[66]</sup>设计了一种两亲性离子偶联蛋白, 即在天然牛血清白蛋白 (BSA) 上接枝磺酸甲基丙烯酸酯 (SBMA), 以制备 BSA@PSBMA 复合材料, 如图 9a 所示。这种材料

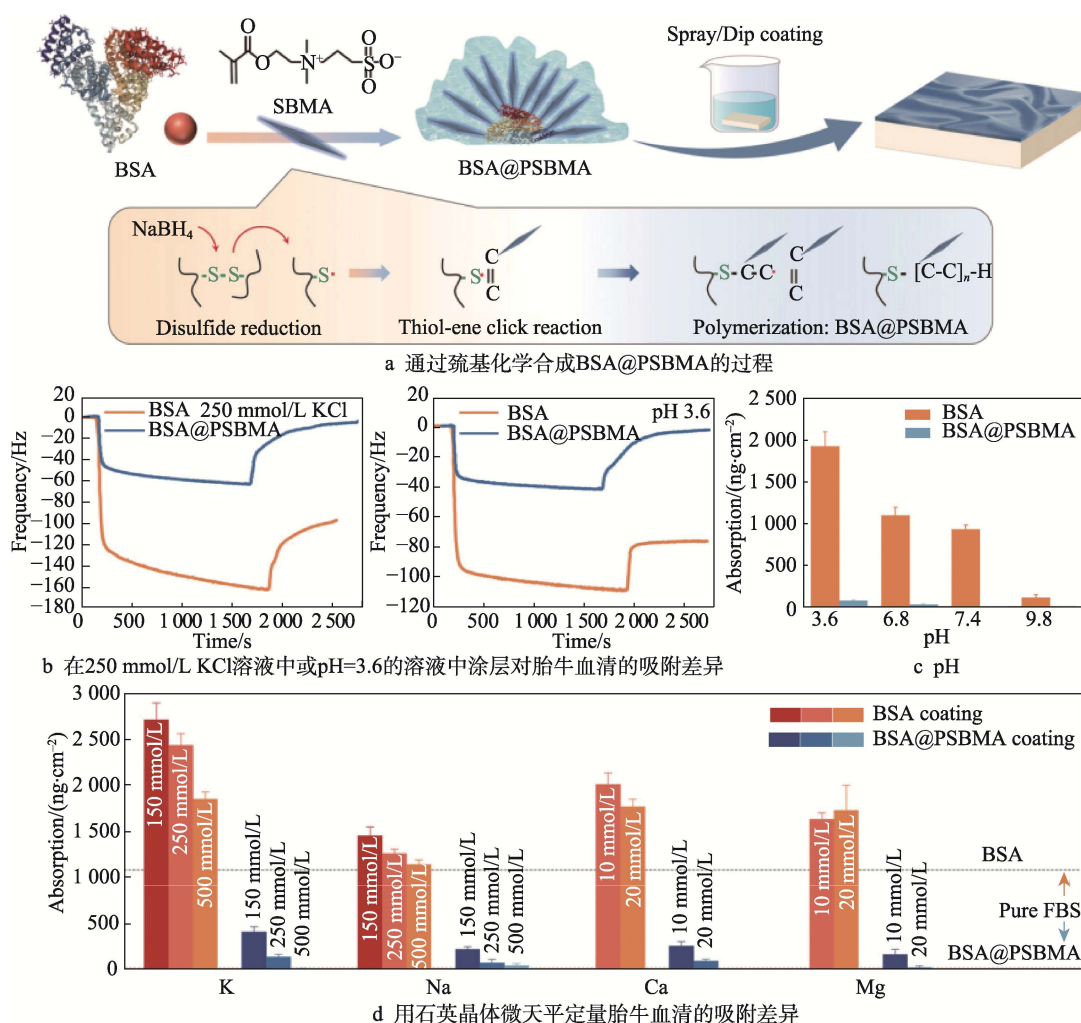


图 9 BSA@PSBMA 合成示意图以及防生物污染性能<sup>[66]</sup>

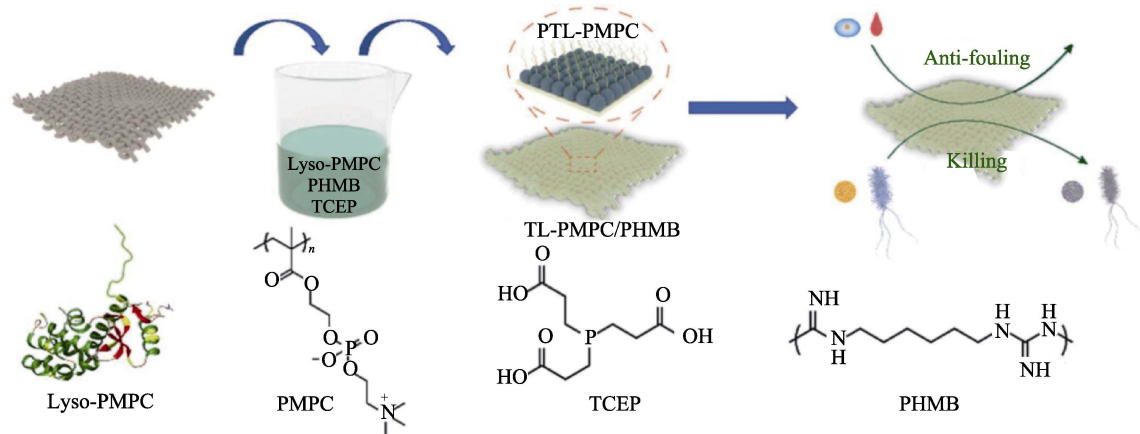
Fig.9 Schematic of BSA@PSBMA synthesis and anti-biofouling properties<sup>[66]</sup>: a) schematic diagram for process of synthesizing BSA@PSBMA via thiol-ene click chemistry; b) adsorption difference of coating on fetal bovine serum in 250 mmol/L KCl solution or pH=3.6 solution; c) pH; d) adsorption difference of fetal bovine serum by quartz crystal microbalance



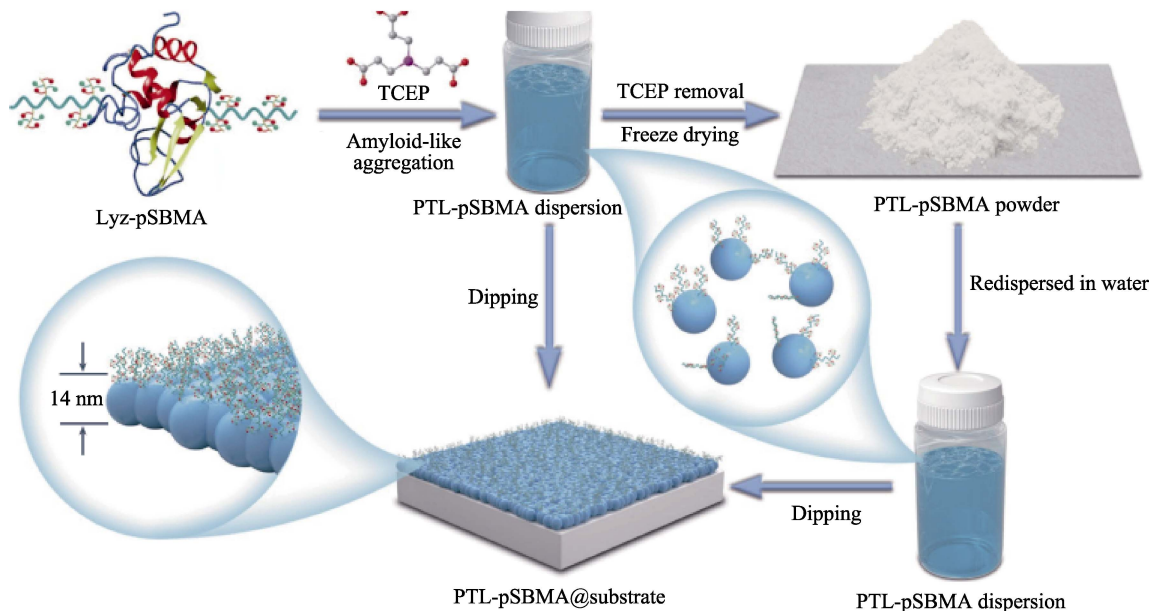
可以轻松通过浸渍或喷涂方法均匀地涂覆在各种基材上,无需进行表面预处理。BSA@PSBMA 涂层在不同 pH 和盐度条件下表现出良好的稳定性,并显著提升了对蛋白质、代谢物、细胞和生物流体的抗污染能力,如图 9b~d 所示。

高分子材料具有较好的亲水性或疏水性,能够有效防止污染物的吸附和渗透,保持涂层表面的干净和光滑,延长涂层的使用寿命。与小分子相比,高分子具有更强的耐化学性,能够抵御酸碱、溶剂、盐等化学物质的侵蚀和破坏,维持涂层的稳定性和耐久性。此外,高分子还具有出色的力学性能(如弹性、韧性

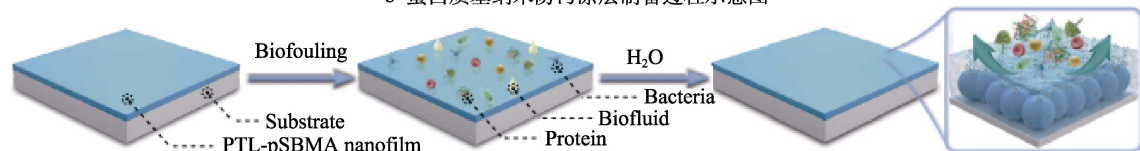
和耐磨性),在复杂环境中能够保持涂层的完整性。Wang 等<sup>[73]</sup>利用相变溶菌酶(PTB)与聚(2-甲基丙烯氧基乙基磷酸胆碱)(PMPC)共轭,开发了一种兼具抗菌性的蛋白质基防污涂层,如图 10a 所示。该涂层展示出优异的稳定性,即使在极端条件下(如超声处理和 3M 胶带剥离)也能保持稳定。由于引入了两性离子聚合物(PMPC),该涂层对细胞、细菌、真菌、蛋白质、生物流体、磷脂、多糖、酯类和碳水化合物具有卓越的抗污染性能。Fu 等<sup>[54]</sup>将蛋白质基涂层与良性聚合物甜菜碱结合,形成了坚固的纳米涂层,赋予纺织品优异的抗污染性能,如图 10b~c 所示。这种



a 相变溶菌酶与聚(2-甲基丙烯氧基乙基磷酸胆碱)涂层的制备示意图<sup>[73]</sup>



b 蛋白质基纳米防污涂层制备过程示意图



c 蛋白质基纳米涂层针对各种污染物的防污示意图<sup>[54]</sup>

图 10 相变蛋白质防生物污染涂层示意图

Fig.10 Schematic diagram of phase change protein anti-biofouling coating: a) schematic diagram for preparation of PTL-PMPC/PHMB coating<sup>[73]</sup>; b) schematic diagram for preparation process of protein-based antifouling nanocoatings; c) schematic diagram for protein-based nanocoatings against various contaminants<sup>[54]</sup>



亲水纳米涂层在水下表现出超疏油性, 仅用水就可以轻松清洗涂覆后织物的油污。该涂层具有光学透明性、生物相容性, 不会影响织物的舒适性, 同时能够显著减少 50% 的碳排放、50% 的水用量和 40% 的电耗。然而, 该涂层在反复洗涤后易脱落, 即使作者提出只需简单地重复浸泡即可重新生成涂层, 但涂层的均匀性及重新生成后的附着力值得进一步讨论。这也反映出目前蛋白质基防污涂层在柔性材料及需要反复摩擦和清洗的材料表面的稳定性问题。如何提高蛋白质基涂层在多类型材料表面及复杂的物理环境、化学环境中的稳定性是目前急需解决的问题。

### 3 结语

蛋白质在防生物污染涂层领域展现出多种优势, 除利用蛋白质自身的特性外, 蛋白质中大量的官能团能够与其他物质结合, 拓展了其应用场景。首先, 蛋白质可以通过自组装形成稳定的涂层结构, 不仅能够有效阻挡生物污染物的附着, 还能提供良好的生物相容性。其次, 蛋白质与小分子的复合涂层利用小分子的特定化学性质(如疏水性或抗菌性), 与蛋白质的结合相辅相成, 扩展了涂层的功能性和适用场景。最后, 蛋白质与高分子的结合在提升涂层的稳定性和耐久性方面表现出色, 高分子的优良力学性能和化学稳定性增强了涂层在复杂环境中的表现。这些优势使得蛋白质基防污涂层在抗生物污染领域展现出广阔的应用前景和研究价值。

蛋白质基防生物污染涂层目前也面临一些挑战。从涂层的功能来看, 蛋白质作为涂层的主要成分之一, 在外界环境条件下它可能受到影响而失去稳定性, 导致涂层性能下降或失效。特别是在潮湿、酸碱等恶劣环境中, 蛋白质容易发生变性、降解等现象, 从而影响涂层的使用寿命。目前, 制备蛋白质防污涂层的技术仍然相对复杂, 需要考虑蛋白质与基底材料之间的相容性、交联方式、固化工艺等因素, 制备过程中存在的问题包括制备条件难以控制、成本较高、生产规模化难度大等。目前, 蛋白质防污涂层的功能相对单一, 主要以防污、抗菌等功能为主。如何实现蛋白质涂层的多功能性集成(如抗氧化、自修复等功能)也是当前面临的挑战之一。

从制备方式来看, 物理吸附相对简便, 不需要特殊条件, 这种吸附方式也不涉及化学反应, 而是由分子间的非特异性相互作用而形成涂层。涂层的稳定性较低, 容易受到环境条件的影响。化学交联的优点是涂层稳定性高, 具有较强的耐久性和耐候性, 但需要精确控制反应条件和交联剂的使用量。共价键连接方式具有较高的连接强度和稳定性, 但对于保持蛋白质的天然结构和功能可能会造成一定程度的影响。类淀粉样蛋白涂层与化学交联有类似之处, 当蛋白质发生

淀粉样转变后, 它的某些特定功能难以维持原有活性。多酚介导的蛋白质涂层技术在一定程度上或许能够克服上述缺点, 但是如何精确控制反应条件显得至关重要。

从涂层的组成来看, 蛋白质的提取成本和使用成本相对较高, 寻求一种丰度高且成本低廉的蛋白质, 或降低蛋白质的提取成本显得至关重要。蛋白质-小分子涂层的耐久性相对较差, 小分子通常具有较弱的耐久性, 容易受到环境条件的影响而发生变化。虽然蛋白质-小分子涂层的功能易于定制, 但相对单一, 小分子的种类和性质有限, 难以实现多种功能的集成, 通常只能实现简单的涂层功能。制备蛋白质-高分子涂层的过程较为复杂和繁琐, 涉及多个操作步骤, 并需要处理蛋白质与高分子之间复杂的相互作用。基于这些因素, 蛋白质-高分子复合涂层的制备成本较高, 因此寻找适合的蛋白质, 并采用更简便的涂层方法降低其成本成为当前亟待解决的重要问题之一。

### 参考文献:

- [1] GIZER, G, ÖNAL U, RAM M., et al. Biofouling and Mitigation Methods: a Review[J]. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 2022, 13(2): 185.
- [2] WANG F, ZHANG H, YU B, et al. Review of the Research on Anti-Protein Fouling Coatings Materials[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 147: 105860.
- [3] RATNER B D, BRYANT S J. Biomaterials: Where We have been and Where We are Going[J]. *Annual Review of Biomedical Engineering*, 2004, 6: 41-75.
- [4] SALEHIABAR M, NOSRATI H, DAVARAN S, et al. Facile Synthesis and Characterization of L-Aspartic Acid Coated Iron Oxide Magnetic Nanoparticles (IONPs) for Biomedical Applications[J]. *Drug Research*, 2018, 68(5): 280-285.
- [5] HAQUE M, SARTELLI M, MCKIMM J, et al. Health Care-Associated Infections - an Overview[J]. *Infection and Drug Resistance*, 2018, 11: 2321-2333.
- [6] CHEN Y N, LIANG W Y, LI Y P, et al. Modification, Application and Reaction Mechanisms of Nano-Sized Iron Sulfide Particles for Pollutant Removal from Soil and Water: a Review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 362: 144-159.
- [7] ROCCHITTA G, SPANU A, BABUDIERI S, et al. Enzyme Biosensors for Biomedical Applications: Strategies for Safeguarding Analytical Performances in Biological Fluids[J]. *Sensors*, 2016, 16(6): 780.
- [8] 李彩侠. 微生物对食品安全的危害及其检测技术研究[J]. *食品安全导刊*, 2022(25): 157-159.
- LI C X. Study on the Harm of Microorganism to Food Safety and Its Detection Technology[J]. *China Food*

- Safety Magazine, 2022(25): 157-159.
- [9] ZHOU F, WANG D H, HU J M, et al. Control Measurements of *Escherichia coli* Biofilm: a Review[J]. Foods, 2022, 11(16): 2469.
  - [10] MAHROS M A, ABD-ELGHANY S M, SALLAM K I. Multidrug-, Methicillin-, and Vancomycin-Resistant *Staphylococcus Aureus* Isolated from Ready-to-Eat Meat Sandwiches: An Ongoing Food and Public Health Concern[J]. International Journal of Food Microbiology, 2021, 346: 109165.
  - [11] HE B, ZHU T T, LIANG Y, et al. Adaptive Evolution in Asymptomatic Host Confers MDR *Salmonella* with Enhanced Environmental Persistence and Virulence[J]. Science of the Total Environment, 2024, 908: 168340.
  - [12] AINSLIE K M, SHARMA G, DYER M A, et al. Attenuation of Protein Adsorption on Static and Oscillating Magnetostrictive Nanowires[J]. Nano Letters, 2005, 5(9): 1852-1856.
  - [13] LANGER R, TIRRELL D A. Designing Materials for Biology and Medicine[J]. Nature, 2004, 428(6982): 487-492.
  - [14] CĂLINA D, DOCEA A O, ROSU L, et al. Antimicrobial Resistance Development Following Surgical Site Infections[J]. Molecular Medicine Reports, 2017, 15(2): 681-688.
  - [15] KLEVENS R M, EDWARDS J R, RICHARDS C L Jr, et al. Estimating Health Care-Associated Infections and Deaths in U S Hospitals, 2002[J]. Public Health Reports, 2007, 122(2): 160-166.
  - [16] HUANG Z X, GHASEMI H. Hydrophilic Polymer-Based Anti-Biofouling Coatings: Preparation, Mechanism, and Durability[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2020, 284: 102264.
  - [17] CHOUDHURY R R, GOHIL J M, MOHANTY S, et al. Antifouling, Fouling Release and Antimicrobial Materials for Surface Modification of Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(2): 313-333.
  - [18] LIU C, WANG W J, YANG B, et al. Separation, Anti-Fouling, and Chlorine Resistance of the Polyamide Reverse Osmosis Membrane: From Mechanisms to Mitigation Strategies[J]. Water Research, 2021, 195: 116976.
  - [19] GUO Y Q, LIU C, LIU H P, et al. Contemporary Antibiofouling Modifications Ofreverse Osmosis Membranes: State-of-the-Art Insights on Mechanisms and Strategies [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 429: 132400.
  - [20] 李川, 罗茜, 张薇. 典型舰船用金属材料腐蚀与防护研究进展[J]. 装备环境工程, 2023, 20(8): 80-89.  
LI C, LUO X, ZHANG W. Research Progress on Corrosion and Protection of Typical Warship Metal Materials[J]. Equipment Environmental Engineering, 2023, 20(8): 80-89.
  - [21] LIU Z H, ZHENG X Y, ZHANG H W, et al. Review on Formation of Biofouling in the Marine Environment and Functionalization of New Marine Antifouling Coatings[J]. Journal of Materials Science, 2022, 57(39): 18221-18242.
  - [22] KUMAR A, AL-JUMAILI A, BAZAKA O, et al. Functional Nanomaterials, Synergisms, and Biomimicry for Environmentally Benign Marine Antifouling Technology[J]. Materials Horizons, 2021, 8(12): 3201-3238.
  - [23] MOLINO P J, CHILDS S, EASON HUBBARD M R, et al. Development of the Primary Bacterial Microfouling Layer on Antifouling and Fouling Release Coatings in Temperate and Tropical Environments in Eastern Australia[J]. Biofouling, 2009, 25(2): 149-162.
  - [24] AMARA I, MILED W, SLAMA R B, et al. Antifouling Processes and Toxicity Effects of Antifouling Paints on Marine Environment. a Review[J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2018, 57: 115-130.
  - [25] LEONARDI A K, OBER C K. Polymer-Based Marine Antifouling and Fouling Release Surfaces: Strategies for Synthesis and Modification[J]. Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, 2019, 10: 241-264.
  - [26] JR D W M. Bacterial Adhesion: Seen any Good Biofilms Lately?[J]. Clinical Microbiology Reviews, 2002, 15(2): 155-166.
  - [27] FLEMMING H C, WINGENDER J, SZEWZYK U, et al. Biofilms: an Emergent Form of Bacterial Life[J]. Nature Reviews Microbiology, 2016, 14(9): 563-575.
  - [28] GROSSART H P, TANG K W, KIØRBOE T, et al. Comparison of Cell-Specific Activity between Free-Living and Attached Bacteria Using Isolates and Natural Assemblages[J]. FEMS Microbiology Letters, 2007, 266(2): 194-200.
  - [29] YEBRA D M, KIIL S, DAM-JOHANSEN K, et al. Reaction Rate Estimation of Controlled-Release Antifouling Paint Binders: Rosin-Based Systems[J]. Progress in Organic Coatings, 2005, 53(4): 256-275.
  - [30] BORZĘCKA N H, KOZŁOWSKA I, GAC J M, et al. Anti-Fouling Properties of Poly(acrylic acid) Grafted Ultrafiltration Membranes - Experimental and Theoretical Study[J]. Applied Surface Science, 2020, 506: 144658.
  - [31] CHEN Y X, AO J, ZHANG J T, et al. Bioinspired Superhydrophobic Surfaces, Inhibiting or Promoting Microbial Contamination?[J]. Materials Today, 2023, 67: 468-494.
  - [32] RAMEZANI M, MOHD RIPIN Z, PASANG T, et al. Surface Engineering of Metals: Techniques, Characterizations and Applications[J]. Metals, 2023, 13(7): 1299.
  - [33] SPICER C D, DAVIS B G. Selective Chemical Protein Modification[J]. Nature Communications, 2014, 5: 4740.
  - [34] GU J, SU Y J, LIU P, et al. An Environmentally Benign Antimicrobial Coating Based on a Protein Supramolecular Assembly[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(1): 198-210.
  - [35] PRYCE LEWIS H G, BANSAL N P, WHITE A J, et al. HWCVD of Polymers: Commercialization and Scale-up[J]. Thin Solid Films, 2009, 517(12): 3551-3554.

- [36] AMEDURI B. Fluoropolymers: The Right Material for the Right Applications[J]. *Chemistry*, 2018, 24(71): 18830-18841.
- [37] SIDKY P S, HOCKING M G. Review of Inorganic Coatings and Coating Processes for Reducing Wear and Corrosion[J]. *British Corrosion Journal*, 1999, 34(3): 171-183.
- [38] GU J D. Microbiological Deterioration and Degradation of Synthetic Polymeric Materials: Recent Research Advances[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2003, 52(2): 69-91.
- [39] WILLIAMS D F. On the Mechanisms of Biocompatibility[J]. *Biomaterials*, 2008, 29(20): 2941-2953.
- [40] BÖKE F, SCHICKLE K, FISCHER H. Biological Activation of Inert Ceramics: Recent Advances Using Tailored Self-Assembled Monolayers on Implant Ceramic Surfaces[J]. *Materials*, 2014, 7(6): 4473-4492.
- [41] SIMCHI A, TAMJID E, PISHBIN F, et al. Recent Progress in Inorganic and Composite Coatings with Bactericidal Capability for Orthopaedic Applications[J]. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 2011, 7(1): 22-39.
- [42] LIU Y C, MIAO S T, REN H, et al. Synthesis and Functionalization of Scalable and Versatile 2D Protein Films *via* Amyloid-Like Aggregation[J]. *Nature Protocols*, 2024, 19: 539-564.
- [43] MITRA S P. Protein Adsorption on Biomaterial Surfaces: Subsequent Conformational and Biological Consequences - a Review[J]. *Journal of Surface Science and Technology*, 2020, 36 (1/2): 7-38.
- [44] AZEREDO H M C, WALDRON K W. Crosslinking in Polysaccharide and Protein Films and Coatings for Food Contact - a Review[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2016, 52: 109-122.
- [45] ADAMIAK K, SIONKOWSKA A. Current Methods of Collagen Cross-Linking: Review[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 161: 550-560.
- [46] LANGE O J, POLIZZI K M. Click It or Stick It: Covalent and Non-Covalent Methods for Protein-Self Assembly[J]. *Current Opinion in Systems Biology*, 2021, 28: 100374.
- [47] LUO Q, HOU C X, BAI Y S, et al. Protein Assembly: Versatile Approaches to Construct Highly Ordered Nanostructures[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(22): 13571-13632.
- [48] LIU Y C, TAO F, MIAO S T, et al. Controlling the Structure and Function of Protein Thin Films through Amyloid-Like Aggregation[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2021, 54(15): 3016-3027.
- [49] LI Y F, LI K, WANG X Y, et al. Conformable Self-Assembling Amyloid Protein Coatings with Genetically Programmable Functionality[J]. *Science Advances*, 2020, 6(21): eaba1425.
- [50] GUO Y, ZHAI X Y, LI N, et al. Recent Progress in Protein-Polyphenol Assemblies for Biomedical Applications[J]. *Langmuir*, 2024, 40(4): 2005-2014.
- [51] HAN Y Y, LIN Z X, ZHOU J J, et al. Polyphenol-Mediated Assembly of Proteins for Engineering Functional Materials[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2020, 59(36): 15618-15625.
- [52] WANG X T, DENG X D, ZHANG T D, et al. A Versatile Hydrophilic and Antifouling Coating Based on Dopamine Modified Four-Arm Polyethylene Glycol by One-Step Synthesis Method[J]. *ACS Macro Letters*, 2022, 11(6): 805-812.
- [53] GAO A T, WU Q, WANG D H, et al. A Superhydrophobic Surface Templated by Protein Self-Assembly and Emerging Application Toward Protein Crystallization[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(3): 579-587.
- [54] FU C Y, WANG Z G, GAO Y T, et al. Sustainable Polymer Coating for Stainproof Fabrics[J]. *Nature Sustainability*, 2023, 6: 984-994.
- [55] MOU X H, MIAO W, ZHANG W T, et al. Zwitterionic Polymers-Armored Amyloid-Like Protein Surface Combats Thrombosis and Biofouling[J]. *Bioactive Materials*, 2024, 32: 37-51.
- [56] JING P P, SU Y H, LI Y X, et al. Mechanism of Protein Biofilm Formation on Ag-DLC Films Prepared for Application in Joint Implants[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 422: 127553.
- [57] ZHANG C, HUANG J, LAN X, et al. Synergy of Bioinspired Chimeric Protein and Silver Nanoparticles for Fabricating "Kill-Release" Antibacterial Coating[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 557: 149799.
- [58] MOLINO P J, WETHERBEE R. The Biology of Biofouling Diatoms and Their Role in the Development of Microbial Slimes[J]. *Biofouling*, 2008, 24(5): 365-379.
- [59] BANERJEE I, PANGULE R C, KANE R S. Antifouling Coatings: Recent Developments in the Design of Surfaces that Prevent Fouling by Proteins, Bacteria, and Marine Organisms[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(6): 690-718.
- [60] KRISTENSEN J B, OLSEN S M, LAURSEN B S, et al. Enzymatic Generation of Hydrogen Peroxide Shows Promising Antifouling Effect[J]. *Biofouling*, 2010, 26(2): 141-153.
- [61] COSTA D, PRADIER C M, TIELENS F, et al. Adsorption and Self-Assembly of Bio-Organic Molecules at Model Surfaces: A Route towards Increased Complexity[J]. *Surface Science Reports*, 2015, 70(4): 449-553.
- [62] FANG B H, LING Q Y, ZHAO W F, et al. Modification of Polyethersulfone Membrane by Grafting Bovine Serum Albumin on the Surface of Polyethersulfone/Poly(acrylonitrile-co-acrylic acid) Blended Membrane[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 329(1/2): 46-55.
- [63] STEINITZ M. Quantitation of the Blocking Effect of Tween 20 and Bovine Serum Albumin in ELISA Microwells[J]. *Analytical Biochemistry*, 2000, 282(2): 232-238.

- 2023, 253: 127015.
- [25] LI G F, CHEN K, YOU D, et al. Laminin-Coated Electrospun Regenerated Silk Fibroin Mats Promote Neural Progenitor Cell Proliferation, Differentiation, and Survival *in vitro*[J]. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2019, 7: 190.
- [26] LIU Y Q, GAO H X, SHANG Y Q, et al. IKVAV Functionalized Oriented PCL/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Scaffolds for Magnetically Modulating DRG Growth Behavior[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2024, 239: 113967.
- [27] DONG X Z, WU P, YAN L S, et al. Oriented Nanofibrous P(MMD-Co-LA)/Deferoxamine Nerve Scaffold Facilitates Peripheral Nerve Regeneration by Regulating Macrophage Phenotype and Revascularization[J]. *Biomaterials*, 2022, 280: 121288.
- [28] ZOU D X, ZHOU X B, LIU J Q, et al. MiR-34a Regulates Schwann Cell Proliferation and Migration by Targeting CNTN2[J]. *Neuroreport*, 2020, 31(17): 1180-1188.
- [29] JEANETTE H, MARZIALI L N, BHATIA U, et al. YAP and TAZ Regulate Schwann Cell Proliferation and Differentiation during Peripheral Nerve Regeneration[J]. *Glia*, 2021, 69(4): 1061-1074.
- [30] YAN Z W, YE T B, YANG L, et al. Nanobiology Dependent Therapeutic Convergence between Biocompatibility and Bioeffectiveness of Graphene Oxide Quantum Dot Scaffold for Immuno-Inductive Angiogenesis and Nerve Regeneration[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(9): 2211709.

( 上接第 45 页 )

- [64] HU X Y, TIAN J H, LI C, et al. Amyloid-Like Protein Aggregates: a New Class of Bioinspired Materials Merging an Interfacial Anchor with Antifouling[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(23): e2000128.
- [65] FENG N, CHEN X S, HAN Q, et al. Detaching Adhesive Oil Staining from a Surface by Water[J]. *Aggregate*, 2024, 5(2): e465.
- [66] ZHAO Z Q, PAN M F, QIAO C Y, et al. Bionic Engineered Protein Coating Boosting Anti-Biofouling in Complex Biological Fluids[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(6): 2208824.
- [67] WEISSELEDER R, KELLY K, SUN E Y, et al. Cell-Specific Targeting of Nanoparticles by Multivalent Attachment of Small Molecules[J]. *Nature Biotechnology*, 2005, 23(11): 1418-1423.
- [68] HAN Y D, SHI Q, HU J L, et al. Grafting BSA Onto Poly[(L-Lactide)-Co-Carbonate] Microspheres by Click Chemistry[J]. *Macromolecular Bioscience*, 2008, 8(7): 638-644.
- [69] LYU N, DENG D H, XIANG Y T, et al. An Insect Sclerotization-Inspired Antifouling Armor on Biomedical Devices Combats Thrombosis and Embedding[J]. *Bioactive Materials*, 2024, 33: 562-571.
- [70] ZHAO Z Q, YU W T, YANG W S, et al. Dual-Protection Inorganic-Protein Coating on Mg-Based Biomaterials through Tooth-Enamel-Inspired Biomineralization[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(21): 2313211.
- [71] WANG Z X, JI S Q, ZHANG J, et al. Tannic Acid Encountering Ovalbumin: A Green and Mild Strategy for Superhydrophilic and Underwater Superoleophobic Modification of Various Hydrophobic Membranes for Oil/Water Separation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(28): 13959-13967.
- [72] ALAVARSE A C, FRACHINI E C G, DA SILVA R L C G, et al. Crosslinkers for Polysaccharides and Proteins: Synthesis Conditions, Mechanisms, and Crosslinking Efficiency, a Review[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 202: 558-596.
- [73] WANG Z G, FU C Y, GAO Y T, et al. Dual Functional Antifouling and Bactericidal Proteinaceous Coating[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2023, 225: 113239.