

PDA@Ag 纳米复合材料的制备及抑菌性能研究

解修超¹, 兰阿峰¹, 刘二奴², 郭少波², 邓百万^{1*}

(1. 陕西理工大学 生物科学与工程学院, 陕西 汉中 723000; 2. 陕西理工大学 化学与环境科学学院, 陕西 汉中 723000)

摘 要: 以多巴胺为原料, 在碱性条件下通过自聚合制备聚多巴胺(PDA)亚微球, 将银离子(Ag^+)原位还原为银(Ag), 负载在亚微球表面合成核壳型纳米 PDA@Ag 复合材料。采用透射电镜(TEM)、X 射线衍射(XRD)、紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)、X 射线光电子能谱(XPS)和热重分析(TGA)对其进行表征, 结果表明合成了核壳型 PDA@Ag 复合材料, 吸附在亚微球表面的纳米银尺寸约为 25 nm。以金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)和大肠杆菌(*E. coli*)为模式菌, 用纳米银作参比, 比较其抑菌活性。结果表明, PDA@Ag 比纳米银具有更优异的抑菌性能, 且对细胞壁中含有少量的磷脂双分子层的大肠杆菌更为敏感。

关键词: 复合材料; 核@壳结构; 纳米银; 原位还原; 抑菌机理

中图分类号: R318.08 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2021)01-0034-07

Study on preparation and antibacterial property of PDA@Ag composite nanomaterials

XIE Xiu-chao¹, LAN A-feng¹, LIU Er-nu², GUO Shao-bo², DENG Bai-wan^{1*}

(1. School of Biological Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, Shaanxi China;

2. School of Chemistry and Environmental Science, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, Shaanxi China)

Abstract: Polydopamine (PDA) sub-micrometer spheres were prepared by using dopamine as raw material via self-polymerization under the alkaline conditions. Then, PDA@Ag composite nanomaterials with core-shell structure were synthesized by in-situ reduction of Ag^+ , in which silver nanoparticles were assembled on the surface of PDA spheres. The nanocomposites were characterized by transmission electron microscope (TEM), X-ray powder diffraction (XRD), UV-Vis diffuse reflectance spectra (DRS), X-ray photoelectron spectrometry (XPS), thermo gravimetric analysis (TGA). The results showed that the core-shell PDA@Ag composite was synthesized, and that the size of silver nanoparticles adsorbed on the submicrosphere was about 25 nm. The antibacterial activity of PDA@Ag against *Escherichia coli* (*E. coli*) and *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) was evaluated using Ag nanoparticles as reference. The results revealed that PDA@Ag had excellent antibacterial property and was more sensitive to *E. coli* than to *S. aureus*, because *E. coli* has less amount of phospholipid bilayer than *S. aureus* in cell wall

Key words: composite materials; core@shell structure; nano-silver; in situ reduction; antimicrobial mechanism

抗生素作为重要的杀菌剂, 具有杀菌性能高、靶向性强、副作用小等优点被广泛应用在医药和临床领域^[1]。抗生素的开发难度大、经济效益低、更新周期长, 限制了抗生素的发展^[1-3]。但环境的改变、

抗生素的泛滥使用, 会导致细菌的 DNA 碱基排列发生改变。细菌通过调节自身多机制适应和产生特异蛋白, 抵抗抗生素的靶向结合, 或产生灭活酶直接破坏抗生素, 从而产生大量的抗药菌甚至“超级

收稿日期: 2020-05-27

基金项目: 陕西省科技创新基地建设项目(2021ZY2-JD-09); 陕西省重点研发计划项目(2020NY-062); 陕西省教育厅科技计划项目(21JK0565)

第一作者: 解修超, 男, 博士, 副教授, 研究方向: 食药菌的活性及应用。E-mail: 545366954@qq.com

*通讯作者: 邓百万, 男, 教授, 研究方向: 微生物资源开发利用。E-mail: 1403699360@qq.com

耐药菌”^[1-2], 人类有可能陷入无药可用的时代。

无机金属抗菌剂如纳米金、银、钯、铂、汞等都具有一定的杀菌性^[1-5], 并对细菌造成不可修复的损伤, 其中纳米银由于抑菌性能高, 成本低廉、抑菌持久、对人体几乎无毒、广谱抑菌等优点成为理想的杀菌剂被广泛应用在医疗和医药行业^[3, 5]。大多数纳米银系抑菌剂抑菌机理为: 纳米银释放出银离子(Ag^+), Ag^+ 和细菌细胞器中的蛋白质、核酸等结合使发生不可逆变性而使细菌死亡; 或纳米银粒子进入细胞内, 和细胞质作用生成活性氧簇(ROS), ROS 极其不稳定^[5], 对大多数细菌的细胞器都具有很强的破坏性, 对细菌造成不可修复的损伤。理论上说, 纳米银粒子半径越小, 抑菌性能越强。这是因为细菌细胞壁都具有网状结构的肽聚糖^[6-9], 银粒径越小, 表面能越大, 和细菌细胞壁接触面积越大, 释放出来的 Ag^+ 越能渗透细菌细胞壁致使细菌死亡^[9]但银粒径越小越易团聚, 又会降低银的抑菌性能。

一种有效的解决方法是将纳米银负载在比表面积较大的亚微球上来克服银团聚问题^[1, 10], 用特异载体的还原性合成银系核壳型复合材料。Abadikhah 等^[11]将纳米银负载在氧化石墨烯@二氧化钛表面, 合成 $\text{GO@TiO}_2\text{@Ag}$, 研究其对革兰氏阴性菌大肠杆菌(*E. coli*)的抑菌活性, 结果表明该材料相比单质银抑菌率可提高至 90%以上; Kooti 等^[12]合成了 $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{@Ag}$ 复合材料, 在对 *E. coli* 和革兰氏阳性菌金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)的抑菌活性中, 明显提高了银的抑菌性能。这说明将银负载在有机/无机亚微球上能提高银的抑菌效率, 但在制备过程中需用还原剂把纳米银负载在亚微球表面, 纳米银容易脱落, 且多数还原剂有一定毒性。

多巴胺(DPA)具有良好的生物相容性, 对人体无毒, 自身多羟基具有一定的还原性, 可以将 Ag^+ 还原成 Ag^0 制备 PDA@Ag 复合材料^[13-14]。本文以多巴胺为原料, 通过自聚合制备聚多巴胺亚微球, 以原位还原的方式在其表面负载纳米银, 并与化学方法制备的纳米银作对比, 采用多种手段对产物进行表征, 研究其对 *S. aureus* 和 *E. coli* 的抑菌性能, 探讨其抑菌机制。

1 实验部分

1.1 试剂和设备

1) 试剂。三羟甲基氨基甲烷, 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂; 异丙醇, 分析纯, 天津市致远化

学试剂有限公司; 多巴胺, 试剂纯, 抗坏血酸, 分析纯, 均为上海凇恩科技发展有限公司; 硝酸银与氯化钠, 分析纯, 广州市鑫铂化工有限公司; 氨水(25%), 分析纯, 天津市致远化学试剂有限公司; 酵母浸粉、胰蛋白胨和琼脂, 分析纯, 上海展云化工有限公司; 大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均由陕西省食用菌研究所提供。

2) 主要设备。X 射线衍射仪(XRD, 德国 Bruker 公司 D8 Advance); 透射电子显微镜(TEM, 日本 JEOL 公司 JEM 2010F); 双光束紫外可见分光光度计(UV-Vis, 岛津公司 UV-1900i); X 射线光电子能谱仪(XPS, 日本 Ulvac-Phi 公司 PHI Quantera II); 热失重仪(TGA, 北京恒久科技有限公司 TGA-2)。

1.2 材料制备

1) 原位还原法制备 PDA@Ag 纳米复合材料。取 122 mg 三羟甲基氨基甲烷分散在 100 mL 异丙醇中, 超声分散均匀, 加入 250 mL 的超纯水搅拌 10 min; 加入 375 mg 多巴胺, 搅拌 36 h 后得到 PDA 亚微球。用去离子水 5000 r/min 离心洗涤 3 次, 60℃烘干备用。取 0.425 g 硝酸银均匀分散在 50 mL 超纯水中, 滴加氨水配成银氨溶液, 均匀分散在上述制备的 100 mg PDA 干燥的固体亚微球中搅拌 1.5 h 得到 PDA@Ag 复合材料^[13]。

2) 纳米银的制备^[15]。称取 85 mg PVP 加入到 20 mL 蒸馏水中, 超声分散均匀; 加入 85 mg AgNO_3 搅拌 20 min, 分散均匀后加入 200 μL 5 mol/L NaCl 溶液, 在黑暗环境中搅拌 20 min, 合成 AgCl 胶体。取 160 mL 0.05 mol/L 抗坏血酸溶液加到 250 mL 锥形瓶中, 逐滴加入 22 mL 0.5 mol/L NaOH 溶液, 搅拌 10 min; 加入 AgCl 溶胶, 黑暗环境中反应 2 h, 去离子水在高速离心机 15000 r/min 离心洗涤 3 次, 把固体产物纳米银颗粒储存于真空干燥箱备用。

1.3 表征

将 PDA-Ag 样品直接压片, 用 XRD 测试产物的 XRD 图谱, 选用 Cu 靶的 K_α 射线, 工作电压 40 kV, 工作电流 40 mA, 扫描(2θ)角度 $10^\circ\sim 90^\circ$, 步长 $0.017^\circ/\text{s}$; 用热失重仪测试样品的耐热性能, 称量 0.5 mg 左右样品, 测试温度范围为 $30\sim 700^\circ\text{C}$, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$; 用 TEM 观察样品的形貌, 样品在乙醇溶液中均匀分散, 在铜网上滴入两滴悬浮溶液进行干燥处理, 加速电压为 200 kV, 最大放大倍数为 1500 k。

LB 固体培养基的制备: 胰蛋白胨 10 g, 酵母浸粉 5 g, 氯化钠 10 g, 琼脂 18 g(液体培养基不需

要琼脂)分散在 1000 mL 水中,在高温灭菌锅中 121℃ 灭菌 20 min,在超净工作台中倒平板备用。

细菌活化:在-80℃的冰箱中取出储存菌,消融后在固体培养基中划线,在生化培养箱中 37℃ 培养 12 h,挑出单菌落在超净工作台中放置于液体 LB 培养基中,摇床中 37℃ 培养 12 h。

1.4 抑菌实验

1) 菌悬液制备。选用 *S. aureus* 和 *E. coli* 为模式菌,使用前隔夜活化。将稀释在灭菌的蒸馏水中配成不同浓度,用无菌的生理盐水把活化好的菌悬液稀释到 5×10^5 CFU/mL。

2) 滤纸片扩散法(平行 3 组)。在无菌环境下,首先取 50 μ L 菌悬液均匀涂布在灭过菌的 LB 固体培养基上,其次用沾有 3 μ L (含有不同浓度的 PDA@Ag 纳米复合材料或纳米银材料)样品的无菌滤纸片(直径 7 mm),放置在 LB 培养基上,37℃ 培养 12 h 观察结果^[16]。

3) 最小抑菌浓度法(MIC, 平行 3 组)。在无菌环境下,把灭过菌的液体培养基、50 μ L 菌悬液和不同梯度浓度的 PDA@Ag 纳米复合材料或纳米银材料分散在 3 mL 试管中,放置于灭过菌的试管中,37℃ 培养 12 h^[17],观察结果。

2 结果和讨论

2.1 材料的表征

2.1.1 TEM 形貌观察

制备得到的几种材料的 TEM 图像如图 1(a)~1(e) 所示。从图 1(a)可知 PDA 为球形,表面光滑,粒径 930 ± 10 nm。从图 1(b~c)可见,采用原位还原法制备的 PDA@Ag 为核壳型结构,直径为 980 ± 10 nm,负载厚度约 25 nm;负载的银为颗粒状结构,且均匀地负载在 PDA 表面,银的粒径为 25 ± 5 nm,未发生明显团聚。从图 1(d~e)可见,用化学方法制备的单质银粒径为 20 ± 5 nm,此方法可通过改变 NaOH 的量而改变银粒径大小^[15];银粒径越小表面能越大,越易团聚,由图可见银明显发生了团聚。通过对比可以确认,把纳米银负载在比表面积较大的 PDA 亚微球表面形成了核壳结构的 PDA@Ag,既可以防止纳米银的团聚,且在使用后容易分离和再生利用。

2.1.2 XRD 结构表征

图 2 为 PDA(a)、Ag(b)和 PDA@Ag(c)的 XRD 图谱。图 2 中 PDA 在 $2\theta = 21^\circ$ 有明显的衍射宽峰,对应非晶 PDA^[18]。纳米银的 37.9° 、 44.1° 、 64.3° 和

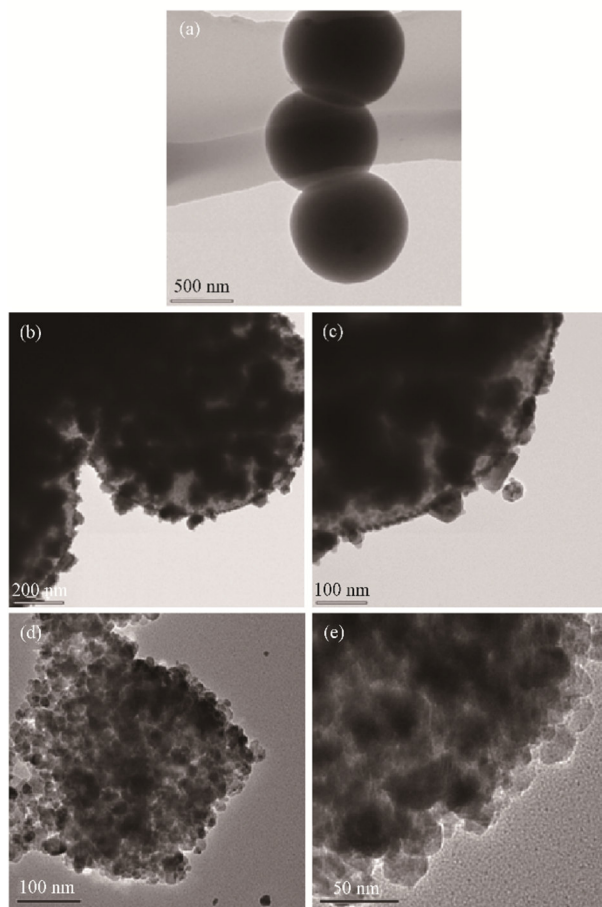


图 1 PDA (a)、PDA@Ag (b~c)和纳米银(d~e)样品的透射电镜图像

Fig.1 TEM images of PDA (a), PDA@Ag (b~c) and nano-Ag (d~e) samples

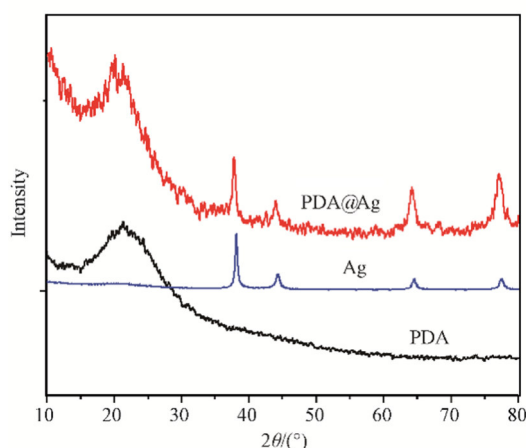


图 2 PDA、Ag 和 PDA@Ag 的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of PDA, Ag and PDA@Ag samples

77.2° 处的衍射峰分别对应面心立方结构银(JCPDS4-0783)的(111)、(200)、(220)和(311)衍射晶面^[15],证明化学方法合成的银为单质银。PDA@Ag

的图谱中同时含有 PDA 和单质银的衍射峰, 且和非晶的 PDA 单质银的衍射峰重合; 结合 TEM 图像(图 1), 证明 PDA@Ag 核壳结构是单质银负载在非晶 PDA 表面。

2.1.3 X 射线光电子能谱(XPS)分析

图 3 为 PDA@Ag 的银元素的高分辨 XPS。图 3 中 368.27 和 374.22 eV 出现的谱峰分别对应金属银的 $\text{Ag}3\text{d}_{5/2}$ 和 $\text{Ag}3\text{d}_{3/2}$ 的结合能, 且两峰之间差 6 eV^[19], 说明银以单质的形式存在于复合材料 PDA@Ag 中。在制备过程中, 多巴胺首先自聚合成球状 PDA; PDA 表面暴露出的大量酚羟基和氨基通过吸附配位作用将 Ag^+ 聚集在 PDA 表面^[20]; 官能团多酚羟基在溶液介质中具有一定的还原性, 可把 Ag^+ 还原成 Ag^0 形成 O-Ag 键而稳定的存在 PDA 表面。方法将纳米粒子银负载在 PDA 表面, 比还原剂负载法合成的复合材料结合更牢靠, 也无需引入额外的还原剂, 操作简单, 绿色环保。

2.1.4 紫外-可见漫散射(UV-Vis DRS)光谱分析

图 4 为烘干后固体样品的 UV-Vis 漫散射光谱。由图 4 可见, PDA 没有特征吸峰; 纳米银在 400~420 nm 有强烈的吸收峰, 410 nm 处的特征吸收峰与文献[15]报道一致, 证明化学方法合成的银为单质; PDA@Ag 在 420 nm 处具有强的吸收峰, 和单质银相比峰位置发生偏移。这是因为银负载在有机体(PDA)表面, 发生等离子共振而引起红移^[21], 通过此紫外漫反射光谱也可以证明单质银负载在 PDA 表面。

2.1.5 热重(TGA)分析

图 5 为 PDA 和 PDA@Ag 在氧气气氛中的 TGA 曲线。从图 5 可以看出, PDA 有机亚微球从 100°C 开始缓慢分解, 在 300°C 速率加快, 表明 PDA 在 300°C 分解加快, 677°C 之后保持稳定, 最终失重率为 95%。PDA@Ag 同样在 300°C 分解速率加快, 但到 450°C 之后就保持稳定, 失重率为 35%。2 种材料的稳定性不一致, 其可能的原因为, 银通过原位还原法负载在 PDA 表面, 部分银可与酚羟基中的 O 形成 Ag-O 键而增加了材料稳定性, 具体机理有待进一步研究。

结合本节 TEM、XRD、XPS 和 UV-Vis 等表征结果, 表明银单质负载在 PDA 表面, 负载率($m_{\text{Ag}}/m_{\text{PDA}}$)为 60%。

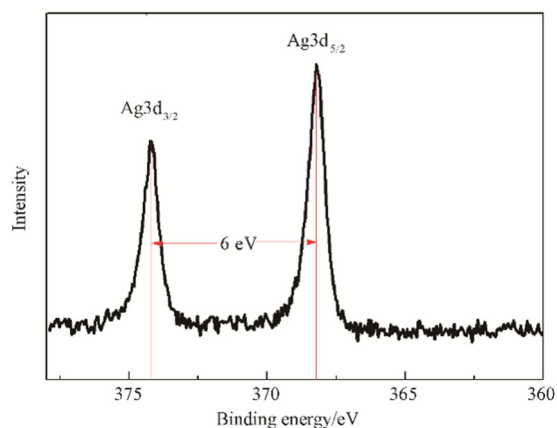


图 3 PDA@Ag 中 $\text{Ag}3\text{d}$ 的 XPS 图谱

Fig.3 XPS spectrum of $\text{Ag}3\text{d}$ of PDA@Ag samples

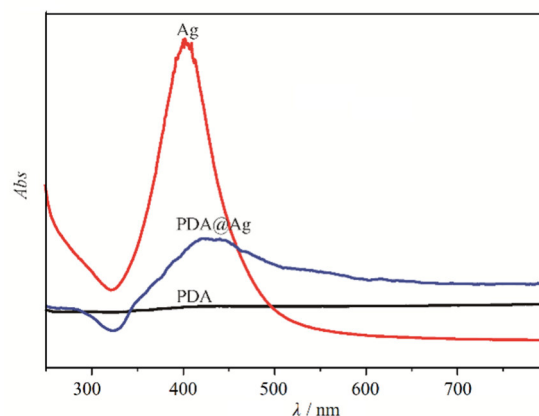


图 4 PDA@Ag 中 $\text{Ag}3\text{d}$ 的 UV-Vis 吸收光谱

Fig.4 UV-Vis patterns of PDA, Ag and PDA@Ag samples

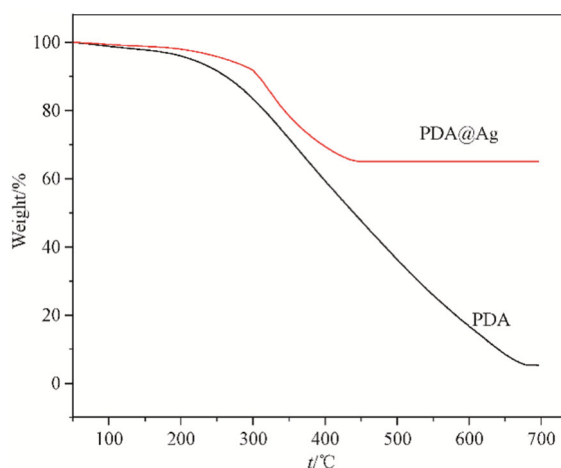


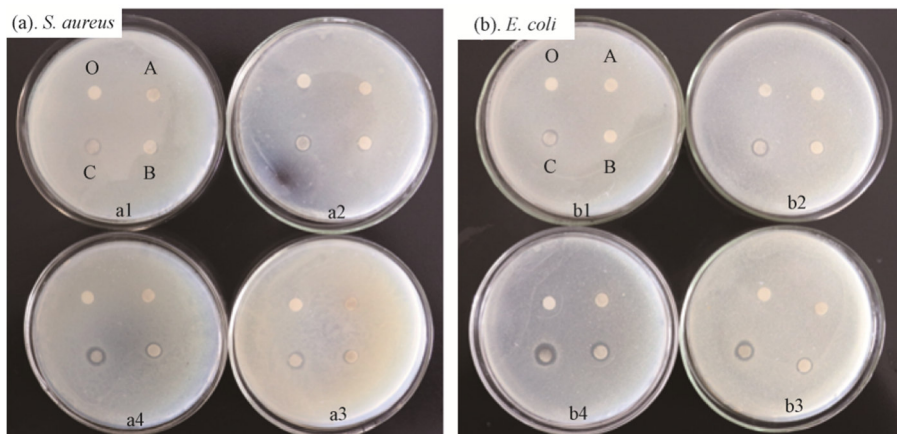
图 5 PDA 和 PDA@Ag 的 TGA 曲线

Fig.5 TGA curve of PDA and PDA@Ag samples

2.2 抑菌性能对比

分别以 *S. aureus* 和 *E. coli* 为模式菌, 用滤纸片扩散法和 MIC 法进行抑菌活性对比实验。经 37℃

培养 12 h, 对比研究不同浓度的 PDA、纳米银和 PDA@Ag 的抑菌性能。图 6 为滤纸片扩散法所得图片, 图 7 为 MIC 法所得图片。



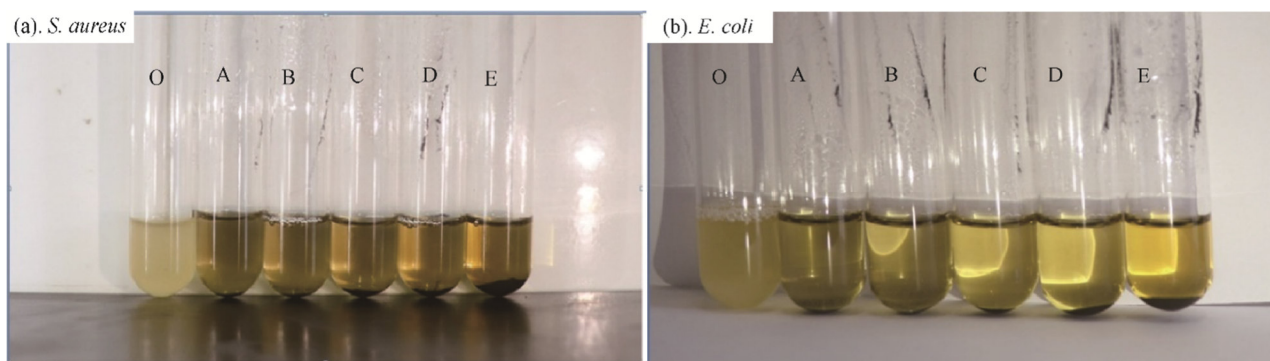
a1, b1: 20 µg/mL; a2, b2: 30 µg/mL; a3, b3: 40 µg/mL; a4, b4: 50 µg/mL [O: 水空白(Water blank); A: PDA; B: Ag; C: PDA@Ag]

图 6 不同介质材料对 *S. aureus* (a)和 *E. coli* (b)抑菌实验(37℃, 12 h)滤纸片扩散照片

Fig.6 Inhibition zones of the different dielectric materials against *S. aureus* (a) and *E. coli* (b) (37℃, 12 h) in bacteriostatic experiment

由图 6 可知, PDA 周围没有透明的抑菌圈, 说明没有抑菌性, 在最低浓度 20 mg/mL 时, 单质银和 PDA@Ag 对 *S. aureus* 和 *E. coli* 周围都有透明的抑菌圈, 证明单质银和 PDA@Ag 都具有抑菌活性, 当增加材料浓度时, 抑菌圈直径逐渐增大, 可知单质银和 PDA@Ag 的抑菌活性随材料浓度增大而增强。同浓度下比较材料对 *S. aureus* 和 *E. coli* 抑菌活

性, 银和 PDA@Ag 对 *E. coli* 的抑菌圈比 *S. aureus* 的更大, 说明银和 PDA@Ag 对 *E. coli* 的抑菌活性更强, 在相同浓度和菌种下, PDA@Ag 的抑菌圈比银更大, 证明 PDA@Ag 的抑菌性能比银更强; 这是由于单质银纳米粒子在介质中易发生团聚导致活性表面积减小, 降低了单质银的抑菌性能。



O: 水空白(Water blank); A: 1 µg/mL; B: 2 µg/mL; C: 4 µg/mL; D: 8 µg/mL; E: 16 µg/mL

图 7 PDA@Ag 对 *S. aureus* (a)和 *E. coli* (b)的 MIC 照片

Fig.7 MIC picture of the as-synthesized PDA@Ag composites against *S. aureus* (a) and *E. coli* (b)

从图 7 可以看出, 在 PDA@Ag 的浓度分别为 2 和 1 µg/mL 时, 装有 *S. aureus* 和 *E. coli* 的溶液微澄清。说明 PDA@Ag 对 *S. aureus* 和 *E. coli* 的最小抑菌浓度(MIC)分别约为 2 和 1 µg/mL, *E. coli* 对 PDA@Ag 更为敏感。这主要是因为 *E. coli* 和 *S.*

aureus 的细胞壁不同, *S. aureus* 细胞壁中含有大量的磷脂双分子层和少量的蛋白质, 而 *E. coli* 含有少量的磷脂双分子层和大量的蛋白质。

PDA@Ag 的抑菌机理如图 8 示意。PDA@Ag 在介质中释放出 Ag^+ , Ag^+ 被细菌吸附在细胞壁的表

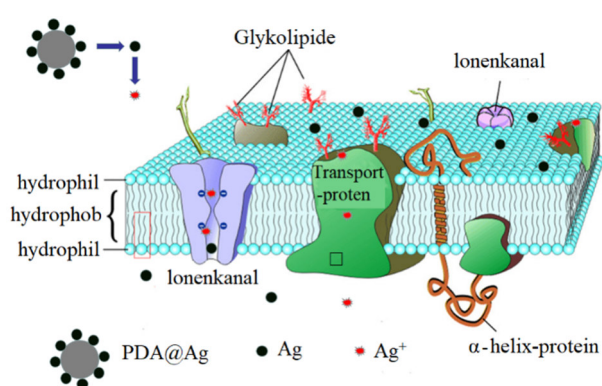


图 8 PDA@Ag 对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌机理

Fig. 8 Antibacterial mechanism of the PDA@Ag to *S. aureus* and *E. coli* bacteria

面(*S. aureus* 和 *E. coli* 的细胞壁上的磷壁酸和脂多糖都带负电荷)^[22]。部分 Ag^+ 通过自由扩散渗透细胞壁中的磷脂双分子层进入细菌内部, 或结合转运蛋白和离子通道蛋白使之变性, 从而让细菌失去主动运输营养或离子选择的功能, 蛋白失活而使 Ag 和 Ag^+ 进入细菌内部。在渗透和结合蛋白质过程中, Ag^+ 很难渗透含有大量磷脂双分子层的 *S. aureus*, 但更容易和 *E. coli* 细胞壁中大量蛋白质中含巯基(-SH)的蛋白质结合而使细菌细胞壁受损^[23]。因此, Ag^+ 更容易进入 *E. coli* 细菌内部, 所以对 *E. coli* 更为敏感。

此外, 大量的 Ag 和 Ag^+ 进入细胞后, 与细胞质反应生成活性氧簇(ROS), 生成的 ROS 极其不稳定, 且具有强氧化性, 可以破坏细菌合成细胞壁和细胞膜所需的蛋白质、活性酶和呼吸链等, 使细菌无法进行正常的新陈代谢(需氧细菌内一般含有超氧化物歧化酶(SOD)可以清除微量自由基, 但 SOD 中含有的半胱氨酸和 Ag^+ 发生不可逆结合使 SOD 失活)。当 Ag 和 Ag^+ 大量进入细菌内部, 和细菌细胞质结合导致细菌内外渗透压改变, 且 Ag^+ 和核酸 DNA 中含-SH 的氨基酸反应, 使细菌 DNA 一级结构发生改变而使细菌 DNA 发生不可逆变性, 影响细菌正常的转录和翻译, 从根本上致使细菌死亡^[24]。因此纳米银对大多数细菌、真菌、放线菌和病毒都具有强的杀菌性且不会产生抗药性。

3 结论

1) 制备实验表明: 以多巴胺(DPA)为原料合成聚多巴胺微球, 利用其氨基和羟基将 Ag^+ 吸附在亚微球表面, 通过羟基把 Ag^+ 还原成单质银原位负载

在微球表面制备 PDA@Ag, 无需额外的还原性, 绿色环保。

2) 表征结果显示: 制备的 PDA@Ag 为球型核壳结构, 具有良好的单分散性, 粒径约为 980 ± 10 nm, 厚度约为 25 nm, 且负载的纳米银为单质, 负载率约为 60%。

3) 抑菌活性实验结果表明: 在抑菌活性实验中可知, 银和 PDA@Ag 对 *S. aureus* 和 *E. coli* 都具有抑菌性, 同浓度下, 银和 PDA@Ag 对 *E. coli* 的抑菌性更强, 同菌同浓度下, PDA@Ag 的抑菌性能明显要比单质银的性能强。通过 MIC 法, 进一步证明 PDA@Ag 对革兰氏阴性菌 *E. coli* 更为敏感。因此, PDA@Ag 具有良好的抑菌性能可应用于污水处理和医疗器械等领域。

4) 机理探讨认为: PDA@Ag 在溶液中会释放 Ag^+ , 细菌细胞壁表面的负电荷可吸附 Ag^+ , Ag^+ 通过细胞壁进入细菌内部破坏离子通道蛋白, 与细菌细胞器中的含-SH 的氨基酸结合改变蛋白质二级结构致使其死亡, 或微量的纳米 Ag 进入细菌内部和细胞质作用生成活性氧簇 ROS, ROS 可对细菌细胞器造成根本性破坏其结果诱使细菌死亡, 而 PDA@Ag 对 *E. coli* 抑菌性更强的原因是纳米银很难穿透含有大量磷脂双分子层的 *S. aureus*, 但更易和含有大量蛋白质的 *E. coli* 作用, 因此其对 *E. coli* 更为敏感。

参考文献:

- [1] CHEN S G, CHEN S J, JIANG S, et al. Environmentally friendly antibacterial cotton textiles finished with siloxane sulfolpropyl betaine[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(4): 1154-1162.
- [2] MURATE H, KOEPEL R R, MATYJASZEWSKI K, et al. Permanent, non-leaching antibacterial surface-2: How high density cationic surfaces kill bacterial cells[J]. Biomaterials, 2007, 28(32): 4870-4879.
- [3] CADO G, ASLAM R, SEON L, et al. Self-defensive biomaterial coating against bacteria and yeasts: Polysaccharide multilayer film with embedded antimicrobial peptide[J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23(38): 4801-4809.
- [4] LI Y, FUKUSHIMA K, COADY D J, et al. Broad-spectrum antimicrobial and biofilm-disrupting hydrogels: Stereocomplex-driven supramolecular assemblies[J]. Angewandte Chemie, International Ed in English, 2013, 52(2): 674-678.

- [5] ZHENG K Y, SETYAWATIM I, PENG T, et al. Antimicrobial cluster bombs: Silver nanoclusters packed with daptomycin[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(8): 7934-7942.
- [6] RIZZELLO L, POMPA P P. Nanosilver-based antibacterial drugs and devices: mechanisms, methodological drawbacks, and guidelines[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(5): 1501-1518.
- [7] SVITLANA C, MATTHIAS E. Silver as antibacterial agent: Ion, nanoparticle, and metal[J]. *Angewandte Chemie, International Ed in English*, 2013, 52(6): 1636-1653.
- [8] MARAMBIO J C, HOEK E M V. A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2010, 12(5): 1531-1551.
- [9] WIGNHOVEN S W P, PEIGNENBURG W, HERBERTS C A, et al. Nano-silver - a review of available data and knowledge gaps in human and environmental risk assessment[J]. *Nanotoxicology*, 2009, 3(2): 109-138.
- [10] 陈勇, 谭晓明, 熊航行, 等. 聚甲基丙烯酸酯微球表面镀银的研究[J]. *贵金属*, 2020, 41(1): 37-42.
- CHEN Y, TAN X M, XIONG H X, et al. Study on silver plating on the surface of PMMA microspheres[J]. *Precious Metals*, 2020, 41(1): 37-42.
- [11] ABADIKHAH H, KALALI E N, KHODS S, et al. Multifunctional thin-film nanofiltration membrane incorporated with reduced graphene oxide@TiO₂@Ag nanocomposites for high desalination performance, dye retention, and antibacterial properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(26): 23535-23545.
- [12] KOOTI M, GHARINEH S, MEHIKHAH M, et al. Preparation and antibacterial activity of CoFe₂O₄/SiO₂/Ag composite impregnated with streptomycin[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 259(1): 34-42.
- [13] WU C J, ZHANG G X, XIA T, et al. Bioinspired synthesis of polydopamine/Ag nanocomposite particles with antibacterial activities[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2015, 55: 155-165.
- [14] CUI K X, YAN B, XIE Y J, et al. Regenerable urchin-like Fe₃O₄@PDA-Ag hollow microspheres as catalyst and adsorbent for enhanced removal of organic dyes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 350: 66-75.
- [15] CHEN B, JIAO X L, CHEN D R. Size-controlled and size-designed synthesis of nano/submicrometer Ag particles[J]. *Crystal Growth & Design*, 2010, 10(8): 3379-3386.
- [16] MA J Q, GUO S B, GUO X H, et al. Modified photo-deposition of uniform Ag nanoparticles on TiO₂ with superior catalytic and antibacterial activities[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2015, 75(2): 366-373.
- [17] SHI Z W, GUO S B, XUE Q H. Replication, photocatalytic property and antibacterial property of Ag@TiO₂@SiO₂ composite nanomaterials[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2016(5): 466-472.
- [18] DANIEL R D, DANIELI J M, BENNY D F, et al. Elucidating the structure of poly(dopamine)[J]. *Langmuir*, 2012, 28(15): 6428-6435.
- [19] 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: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 2010, 6(1): 103-109.
- [20] JIANG J B, SUN X N, LI Y, et al. Facile synthesis of Fe₃O₄@PDA core-shell microspheres functionalized with various metal ions: A systematic comparison of commonly-used metal ions for IMAC enrichment[J]. *Talanta*, 2018, 178(1): 600-607.
- [21] ANANDA S, GRIESER F, ASHOKKUMAR M. J. Sonochemical synthesis of Au-Ag core-shell bimetallic nanoparticles[J]. *Journal Physical Chemistry C*, 2008, 112(39): 15102-15105.
- [22] CHEN Q Q, SHAH K N, ZHANG F W, et al. Mino-cycline and silver dual-loaded poly phosphoester-based nanoparticles for treatment of resistant *Pseudomonas aeruginosa*[J]. *Molecular Pharmaceutics*, 2019, 16(4): 1606-1619.
- [23] DENG H, SHAN D M, ZHANG Y, et al. Mechanistic study of the synergistic antibacterial activity of combined silver nanoparticles and common antibiotics[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(16): 8840-8848.
- [24] LI P, LI J, WU C Z, et al. Synergistic antibacterial effects of β -lactam antibiotic combined with silver nanoparticles [J]. *Nanotechnology*, 2005, 16: 1912-1917.