

# 生物纳米银稳定性及抗菌性能研究

张曼莹\*, 刘姿钰, 邬艳君

(江苏理工学院化学与环境工程学院, 江苏常州 213001)

**摘要:**采用生物还原法制备生物纳米银(Bio-Ag<sup>0</sup>),以透射电子显微镜和紫外-可见吸收光谱对生物纳米银形貌及在水中的稳定分散性进行表征。结果表明,所得生物纳米银颗粒形貌近球形,粒径小于10 nm,相比化学纳米银(Chem-Ag<sup>0</sup>),在水溶液中有更强的稳定分散性。以典型革兰氏阴性菌和革兰氏阳性菌为研究对象,对生物纳米银(Bio-Ag<sup>0</sup>)和化学纳米银(Chem-Ag<sup>0</sup>)的抗菌性能进行比较,结果表明,Bio-Ag<sup>0</sup>对测试细菌表现出更强的抗菌性。

**关键词:**生物纳米银;稳定性;抗菌性

**中图分类号:**TQ322

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2018)10-0109-05

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.10.024

## Study on stability and antibacterial property of biogenic silver nanoparticles

ZHANG Man-ying\*, LIU Zi-ya, WU Yan-jun

(School of Chemical and Environmental Engineering, Jiangsu University of Technology, Changzhou 213001, China)

**Abstract:** Biogenic silver nanoparticles (Bio-Ag<sup>0</sup>) are synthesized via the bio reduction method. The morphology of Bio-Ag<sup>0</sup> and its stable dispersibility in aqueous solution are characterized by means of transmission electron microscopy and ultraviolet-visible spectroscopy. The results show that the Bio-Ag<sup>0</sup> nanoparticles have morphology of subglobose, with particle sizes less than 10 nm. They can well disperse in aqueous solution and exhibit stronger stability than chemically synthesized silver (Chem-Ag<sup>0</sup>). The antibacterial properties of Bio-Ag<sup>0</sup> and Chem-Ag<sup>0</sup> nanoparticles are compared by using typical Gram-negative and Gram-positive bacteria as study targets. It is found that Bio-Ag<sup>0</sup> exhibits more significant antibacterial effect than Chem-Ag<sup>0</sup>.

**Key words:** biogenic silver nanoparticles; stability; antibacterial property

纳米银优越的抗菌性使其广泛地应用于护理、医疗器械和环境等领域<sup>[1]</sup>。纳米银的制备方法分物理法、化学法和生物法<sup>[2]</sup>。物理法发展最早,如机械研磨法、溅射法等,该方法能大量制备出纳米银颗粒,且颗粒纯度较高,但所需条件对设备要求高、能耗较高,不宜大规模使用;化学法是最常用的纳米银制备方法,主要通过化学反应将Ag<sup>+</sup>还原,添加适当的保护剂限制晶体的生长,使其形成纳米级颗粒。该方法的实验条件相对简单且易于调控,但是有毒化学溶剂或添加剂的使用会给环境带来不可逆的破坏<sup>[3]</sup>。之前的研究大多集中在化学法合成的纳米银(Chem-Ag<sup>0</sup>),同时普遍认为纳米银的抗菌性与粒径有关,小粒径纳米银往往抗菌性更强。传统方法制备的纳米银在粒径较小或浓度很高时很容易发生“团聚”,不仅会影响后续毒理实验操作准确性,更会影响其抗菌性的发挥<sup>[4-5]</sup>。

生物法作为环境友好的纳米银制备方法近年来得到越来越多的关注。生物体系产生的分子作为还原剂和稳定剂来实现纳米粒子的合成。某些细菌、真菌、酵母菌、藻类和植物等生物体系均可以用来制

备纳米银<sup>[6-8]</sup>。Patil等<sup>[6]</sup>以小冠熏植物叶片提取物为还原剂和保护剂制备得到粒径在25~40 nm的纳米银颗粒。Kumar等<sup>[7]</sup>利用诃子果提取物在室温下制备得到粒径在50 nm左右的纳米银。笔者采用乳酸杆菌(LMG 8900)为还原剂和保护剂,无需添加其他化学还原试剂,制备得到粒径更小、稳定分散的生物纳米银粒子Bio-Ag<sup>0</sup>,并对此生物纳米银和相近粒径的化学纳米银(Chem-Ag<sup>0</sup>)的稳定性及抗菌性进行了比较。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

硝酸银(AgNO<sub>3</sub>),分析纯,上海申博化工有限公司生产;氨水(NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O)、氢氧化钠(NaOH)、硫酸镁(MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O),均为分析纯,上海国药集团生产;化学纳米银(Chem-Ag<sup>0</sup>),粒径约为10 nm,北京德科岛金科技有限公司生产。

### 1.2 生物纳米银的制备及表征

在250 mL的三角瓶中加入一定质量的乳酸杆

收稿日期:2018-05-04;修回日期:2018-08-15

基金项目:国家自然科学基金青年基金(51508239);江苏省自然科学基金青年基金(BK20150245);江苏省“青蓝工程”项目;江苏省研究生科研与实践创新计划项目(SJCX17-0772、SJCX17-0778)

作者简介:张曼莹(1987-),女,博士研究生,研究方向为抗污染膜材料制备及应用,通讯联系人,myzhang@jst.edu.cn。

菌(LMG 8900)干菌粉并搅拌均匀,接着加入银氨溶液和氢氧化钠溶液,通过加入去离子水使整个反应体系为 100 mL,且最终的生物质、银离子的质量浓度均为 10 g/L,OH<sup>-</sup>的浓度为 0.2 mol/L。三角瓶在 30℃ 下培养 24 h,离心得上清液中的银溶胶,通过冷冻干燥、研磨获得 Bio-Ag<sup>0</sup>。利用透射电子显微镜(TEM, Tecnai F30)和傅里叶红外光谱对其形貌和化学组成进行表征。用 Zeta 电位仪对 Bio-Ag<sup>0</sup> 及 Chem-Ag<sup>0</sup> 表面带电荷情况进行测量。

### 1.3 稳定性比较

准确称取一定质量的纳米银粉,用去离子水溶解,移入容量瓶定容,配制成一定浓度的生物纳米银溶胶。将化学纳米银配制成与生物银溶胶一样浓度的化学银溶胶。

#### 1.3.1 电解质稳定性

吸取一定体积的银溶胶于干净试管中,分别加入不同体积的电解质溶液(MgSO<sub>4</sub>),试管总体积为 5 mL。最终电解质浓度为 0~10 mmol/L。24 h 后,用移液枪小心吸取试管上部澄清液,观察 UV-Vis 谱的变化<sup>[9]</sup>。

#### 1.3.2 离心稳定性

将 2 mL 银溶胶加入 Eppendorf 微量离心管中,分别在 5 000、10 000、14 000 r/min 下离心 20 min,取试管上部澄清液进行 UV-Vis 分析<sup>[4]</sup>。

### 1.4 抗菌性比较

#### 1.4.1 最低抑菌浓度(MIC)和最小杀菌浓度(MBC)

在 96 孔板(Nunc, USA)中对纳米银作用后的受试菌种生长情况进行测试。首先将 100 μL 纳米银储备液(2 000 mg/L)加入到 100 μL LB 培养液中,用移液枪反复抽吸混匀后,将 100 μL 混合液转移至下一个装有 100 μL LB 培养液的孔中,依次类推,最后将 100 μL 稀释后的菌液加入到孔板中。孔板中一系列不加纳米银的样品为对照,而不接种菌液的样品为空白。用移液枪抽吸混合均匀后,将 96 孔板置于孔板培养振荡器(MB100-4P, 上海)中并在 37℃ 下培养。24 h 培养过后,用肉眼观察孔板中细菌生长的浑浊程度。24 h 后能够抑制细菌生长且 OD600 未见增加的最小银浓度即为最小抑制浓度(minimal inhibitory concentration, MIC)<sup>[10]</sup>。

最小杀菌浓度(minimal bactericidal concentration, MBC)指的是能够杀死 99.9% 细菌的最低纳米银浓度。24 h 培养后,从肉眼观察未见浑浊的孔板中吸取 100 μL 混合液,用涂布棒均匀涂布在 LB 琼脂平

板上,37℃ 生化培养箱中培养 24 h 后,对平板上菌落进行计数。MBC 值定义为使得平板上没有菌落生长的最小浓度<sup>[10-11]</sup>。

#### 1.4.2 抑菌环

用大肠杆菌 *Escherichia coli* (ATCC15597) 和铜绿假单胞菌 *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC27853) 进行抑菌环实验。将过夜培养细菌稀释至浓度约为 1×10<sup>7</sup> CFU/mL,取 100 μL 均匀涂布在固体平板上。在固体琼脂平板中间打出直径约为 6 mm 的孔洞,取不同浓度的纳米银溶液 20 μL 加入到圆孔内,将平板于 37℃ 生化培养箱中培养 24 h 后用数码相机拍照<sup>[12]</sup>。

#### 1.4.3 菌落形成计数法

当灭菌后的固体培养基冷却至 60℃ 左右,向其中加入不同体积的纳米银储备液,混合均匀后倒在平板上固化成琼脂平板。最终固体平板中纳米银的质量浓度在 0~50 mg/L。将过夜培养的菌液稀释至 1~2×10<sup>3</sup> CFU/mL,取 100 μL 菌液均匀涂布在固体平板上,37℃ 生化培养箱中培养 24 h 后,对平板上菌落进行计数。

### 1.5 银离子的释放

配制 50 mg/L 的生物纳米银和化学纳米银溶胶各 200 mL。每隔 24 h 吸取 10 mL 用截留分子质量为 3 kDa 的带滤膜离心管(Pall)在 5 000 g 下离心 40 min,用 ICP-OES (Optima 7000DV, PerkinElmer) 对滤液中的 Ag<sup>+</sup> 浓度进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 生物纳米银的 TEM 表征

用透射电镜(TEM)对 Bio-Ag<sup>0</sup> 的形貌进行表征,结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,生物纳米银大部分呈圆球形,分散均匀,平均粒径约为 6 nm。

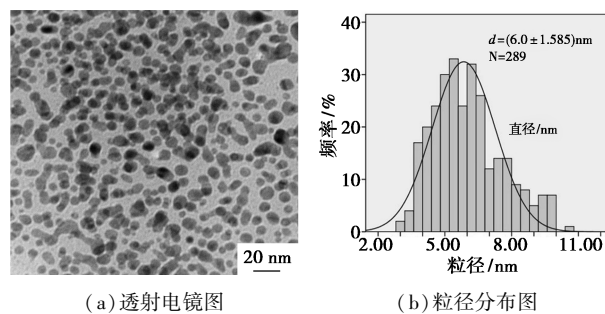


图 1 生物纳米银透射电镜图及纳米颗粒粒径分布图

### 2.2 生物纳米银与化学纳米银的 Zeta 电位表征

Zeta 电位反应纳米粒子表面的荷电情况,其通

过影响颗粒之间的静电斥力来影响纳米粒子在悬浮液中的稳定性<sup>[13]</sup>。纳米银颗粒表面 zeta 电位如图 2 所示。由图 2 可以看出,生物纳米银(Bio-Ag<sup>0</sup>)和化学纳米银(Chem-Ag<sup>0</sup>)表面均带负电,而前者 zeta 电位约为 -34.5 mV,比化学纳米银表面负电荷更多,较大的静电斥力预示着 Bio-Ag<sup>0</sup> 比 Chem-Ag<sup>0</sup> 更稳定。

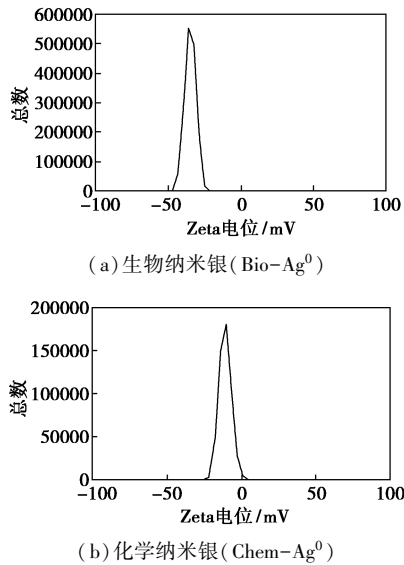


图 2 纳米银颗粒表面 zeta 电位

### 2.3 生物纳米银的傅里叶红外 FT-IR 表征

干菌粉和生物纳米银粉末的红外光谱图如图 3 所示。由图 3 可以看出,菌粉位于 1 654 cm<sup>-1</sup>附近的吸收峰为生物酰胺 I 带、氨基酸 I 带重叠,前者为酰胺结构—CO—NH 中羰基的伸缩振动吸收,后者为质子化氨基非对称变形振动吸收;位于 1 545 cm<sup>-1</sup>附近的吸收峰属于生物酰胺 II 带或氨基酸 II 带,前者为酰胺结构中—N—H 伸缩振动吸收,后者为质子化氨基对称变形振动吸收。位于 1 398 cm<sup>-1</sup>和 1 238 cm<sup>-1</sup>处的 2 个吸收峰分别是生物细胞中的一些氨基酸残基如 D-Glu 产生的离子化羧基的—COO—对称伸缩振动吸收峰和聚糖类基结构中 C—O 伸缩振动吸收或

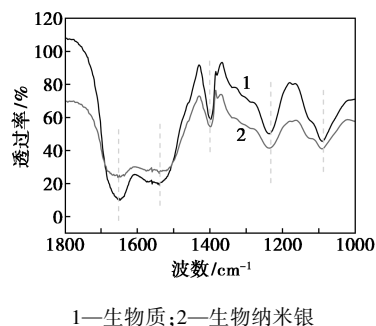


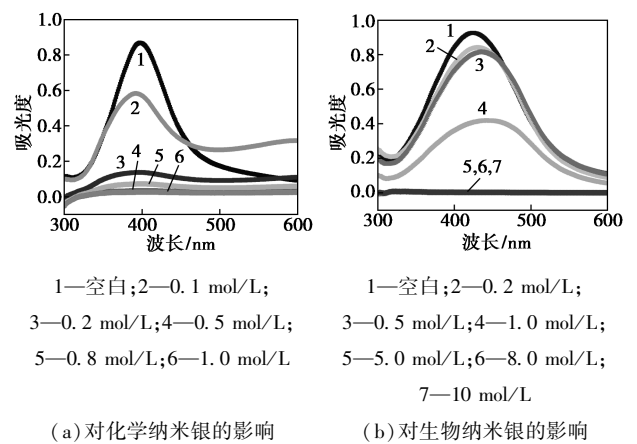
图 3 菌粉和生物纳米银的 FT-IR 谱图

酰胺吸收 III 带,即 C—N 的伸缩振动吸收。1 150~1 100 cm<sup>-1</sup>处的强吸收峰是微生物细胞中的多糖结构或烷基磷酸酯结构引起的吸收。

与生物质相比,生物纳米银的红外光谱出峰位置与生物质基本一致,只是峰强度有所减弱。说明生物法制备的纳米银颗粒表面被丰富的酰胺基团、氨基酸结构等生物质成分包裹,这些结构通过 C=O...Ag 和 N...Ag 的方式与银氨离子发生作用而限制离子的迁移,亦可通过该方式对产物纳米银颗粒进行修饰。

### 2.4 生物纳米银与化学纳米银稳定性比较

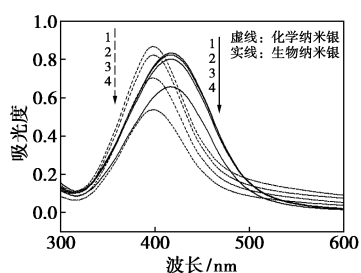
添加不同浓度 MgSO<sub>4</sub> 后化学纳米银和生物纳米银的 UV-Vis 光谱如图 4 所示<sup>[2,14-15]</sup>。由图 4 可以看出,生物纳米银和化学纳米银空白对照样品分别在 420 nm 和 400 nm 处呈现较强的典型纳米银表面等离子体共振吸收峰<sup>[16]</sup>。对于生物纳米银(Bio-Ag<sup>0</sup>),当加入 MgSO<sub>4</sub> 浓度为 1.0 mmol/L 时,吸收峰强度明显下降,峰形明显宽化并伴有轻微红移;当 MgSO<sub>4</sub> 浓度 ≥ 5.0 mmol/L 时,吸收峰完全消失,预示着大部分纳米银颗粒变大,粒径范围增宽,团聚下沉。而对于化学纳米银(Chem-Ag<sup>0</sup>),当 MgSO<sub>4</sub> 浓度仅为 0.1 mmol/L 时,吸收峰显著下降,而 0.2 mmol/L MgSO<sub>4</sub> 就能使化学纳米银完全团聚。



(a) 对化学纳米银的影响 (b) 对生物纳米银的影响

图 4 不同浓度的 MgSO<sub>4</sub> 对 Chem-Ag<sup>0</sup>(a) 和 Bio-Ag<sup>0</sup>(b) 银溶胶稳定性的影响

不同转速离心后生物纳米银(实线)和化学纳米银(虚线)UV-Vis 光谱如图 5 所示。由图 5 可以看出,所有样品吸收峰位置均没有明显变化,说明离心作用并没有改变纳米银形状,而 10 000 r/min 离心力对 Chem-Ag<sup>0</sup> 引起的吸收峰下降程度远远大于 Bio-Ag<sup>0</sup>。



1—空白;2—5 000 rpm;3—10 000 rpm;4—14 000 rpm

图 5 离心对生物纳米银(Bio-Ag<sup>0</sup>)和化学纳米银(Chem-Ag<sup>0</sup>)稳定性的影响

纳米粒子的团聚和稳定性是由颗粒之间的引力和斥力决定的。由于纳米银表面带负电荷,当加入阳离子 Mg<sup>2+</sup>后,与银粒子表面所带负电荷发生电性中和,从而减少纳米银表面荷电量及粒子间静电斥力。电解质的加入会压缩胶体粒子扩散层,降低斥力势能,从而增加胶体团聚下沉的可能性<sup>[17]</sup>。同样,离心作用也能破坏纳米粒子表面的电荷平衡导致团聚<sup>[18]</sup>。图 5 中结果与 zeta 电位结果相吻合,说明 Bio-Ag<sup>0</sup> 比 Chem-Ag<sup>0</sup> 在水溶液中具有更强的稳定性。此外,FT-IR 图谱表明,生物纳米银表面包裹的生物物质成分可通过 N—Ag、C—O—Ag、C=O—Ag、COO—Ag 等络合产生的空间位阻对纳米银颗粒产生保护作用,因此有更强的稳定性。

### 2.5 抗菌性比较

#### 2.5.1 最低抑菌浓度(MIC)和最小杀菌浓度(MBC)

Bio-Ag<sup>0</sup> 和 Chem-Ag<sup>0</sup> 对不同细菌的 MIC 和 MBC 值如表 1 所示。由表 1 可以看出,针对多种测试菌种, Bio-Ag<sup>0</sup> 的 MIC 和 MBC 值均明显低于 Chem-Ag<sup>0</sup>。而相对于革兰氏阴性菌, Bio-Ag<sup>0</sup> 和 Chem-Ag<sup>0</sup> 对于革兰氏阳性菌均有更高的 MIC、MBC 值。

表 1 Bio-Ag<sup>0</sup> 和 Chem-Ag<sup>0</sup> 对各种细菌的 MIC 和 MBC 值

|                      | MIC/(mg·L <sup>-1</sup> ) |                      | MBC/(mg·L <sup>-1</sup> ) |                      |
|----------------------|---------------------------|----------------------|---------------------------|----------------------|
|                      | Bio-Ag <sup>0</sup>       | Chem-Ag <sup>0</sup> | Bio-Ag <sup>0</sup>       | Chem-Ag <sup>0</sup> |
| <i>E.coli</i>        | 7.8                       | 125                  | 31.2                      | 125                  |
| <i>P.aeruginosa</i>  | 7.8                       | 62.5                 | 62.5                      | 125                  |
| <i>B.diminuta</i>    | 3.9                       | 15.6                 | 62.5                      | >250                 |
| <i>S.aureus</i>      | 50                        | 300                  | 200                       | >500                 |
| <i>S.epidermidis</i> | 62.5                      | 300                  | 400                       | >500                 |

#### 2.5.2 抑菌环

抑菌环是纳米银抗菌效果的直接证据。通过往

平板中心加入一定量的纳米银,纳米粒子就会在水介质中扩散,在一定区域范围内出现抑制细菌生长的现象,此环状抑菌区域即为抑菌环,如图 6 所示。

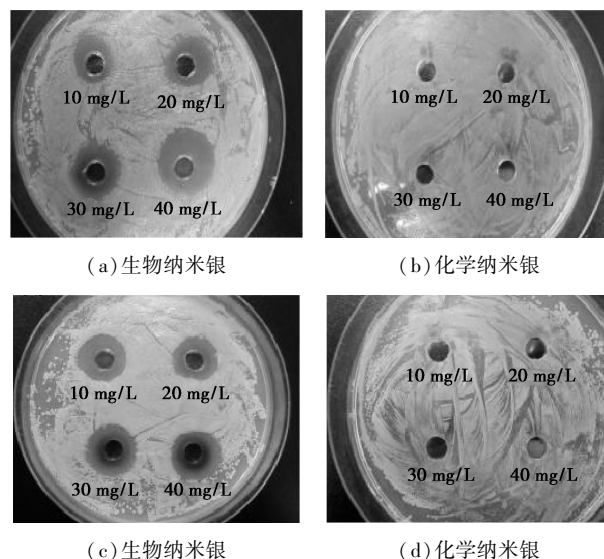


图 6 纳米银对不同种类细菌形成的抑菌环(a,b) *E.coli* (c,d) *S.aureus*

由图 6 可以看出,10~40 mg/L 的 Bio-Ag<sup>0</sup> 在 *E. Coli* 平板上均有明显抑菌环出现,浓度越高抑菌环越宽,抑菌效果越明显。在相同浓度 Chem-Ag<sup>0</sup> 作用下均未见抑菌环出现。对于 *S. aureus* 有类似的结果。

#### 2.5.3 菌落形成计数法

纳米银对细菌生长的影响如表 2 所示。由表 2 可以看出,空白对照平板中均有较多菌落生长,随着纳米银质量浓度的增加,细菌菌落明显减少。当平板中 Bio-Ag<sup>0</sup> 质量浓度为 5 mg/L 时, *E. Coli* 菌落数减少为空白对照的 30% 左右,而对于 5 mg/L 的 Chem-Ag<sup>0</sup>, *E. Coli* 菌落数约为空白的 68%。8 mg/L 的 Bio-Ag<sup>0</sup> 和 Chem-Ag<sup>0</sup> 平板上均未见 *E. Coli* 菌落生长。对于革兰氏阳性菌 *S. aureus*, 2 种纳米银的抗菌性差异更明显。40 mg/L 的 Bio-Ag<sup>0</sup> 可以完全抑制细菌在平板上的生长。而 Chem-Ag<sup>0</sup> 即使在 50 mg/L 时,仍存在 70% 左右的菌落生长。

表 2 Bio-Ag<sup>0</sup> 和 Chem-Ag<sup>0</sup> 对细菌生长的影响

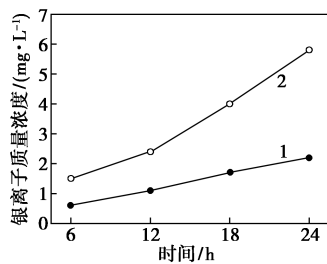
|  | <i>E.Coli</i> /% |    |    |    |   | <i>S.Aureus</i> /% |    |    |    |    |    |
|--|------------------|----|----|----|---|--------------------|----|----|----|----|----|
|  | 空白               | 1  | 2  | 5  | 8 | 空白                 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
| $\rho(\text{Bio-Ag}^0)/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$  | 100              | 98 | 80 | 30 | 0 | 100                | 70 | 58 | 39 | 0  | 0  |
| $\rho(\text{Chem-Ag}^0)/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ | 100              | 90 | 80 | 68 | 0 | 100                | 98 | 89 | 92 | 84 | 70 |

上述结果均表明, Bio-Ag<sup>0</sup> 比 Chem-Ag<sup>0</sup> 在相同

质量浓度、相同测试条件下有更强的抗菌性。生物纳米银优异的稳定性利于其在实验操作过程中的分散,减少纳米颗粒团聚对抗菌效果的影响。而所有纳米银对于革兰氏阴性菌抗菌效果明显优于革兰氏阳性菌。这是由于2种细菌细胞壁结构的差异造成的<sup>[19]</sup>。

## 2.6 银离子释放

对于纳米银的抗菌机理虽无定论<sup>[20-21]</sup>,但有学者认为纳米银向液体介质中释放银离子( $\text{Ag}^+$ )是其抗菌性的主要原因之一<sup>[22]</sup>。纳米银在24 h内释放银离子的质量浓度如图7所示。由图7可以看出,在相同的时间内,生物纳米银 Bio- $\text{Ag}^0$  向液体介质中释放的  $\text{Ag}^+$  的质量浓度比化学纳米银 Chem- $\text{Ag}^0$  高很多,这也为生物纳米银比化学纳米银在相同条件下有更强抗菌性提供佐证。



1—化学纳米银;2—生物纳米银

图7 纳米银在24 h内释放银离子的质量浓度

## 3 结论

(1) 制备的小粒径生物纳米银 (Bio- $\text{Ag}^0$ ) 比普通化学法制备的纳米银有更好的电解质稳定性和离心稳定性。

(2) Bio- $\text{Ag}^0$  对多种测试菌种均表现出优异的抑制生长作用。Bio- $\text{Ag}^0$  比 Chem- $\text{Ag}^0$  在相同条件下抗菌性更强。而纳米银对革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌抗菌效果的差异或许与二者细胞壁结构的不同和银离子释放性能的差异有关。

## 参考文献

[1] 郑寅, 黄硕平, 王苏展, 等. 甘油分散含银溶胶的制备及抗菌性能研究[J]. 材料导报, 2017, 31: 30-34.

[2] Moghimi-Rad J, Isfahani T D, Hadi I, et al. Shape-controlled synthesis of silver particles by surfactant self-assembly under ultrasound radiation[J]. Applied Nanoscience, 2011, 1(1): 27-35.

[3] Spadaro D, Barletta E, Barreca F, et al. Synthesis of PMA stabilized silver nanoparticles by chemical reduction process under a two-step UV irradiation[J]. Appl Surf Sci, 2010, 256: 3812-3816.

[4] Mafune F, Kohno J, Takeda Y, et al. Structure and stability of silver nanoparticles in aqueous solution produced by laser ablation[J]. J

Phys Chem B, 2000, 104: 8333-8337.

[5] Kedziora A, Strek W, Kepinski L, et al. Synthesis and antibacterial activity of novel titanium dioxide doped with silver[J]. J Sol-Gel Sci Technol, 2012, 62: 79-86.

[6] Patil R S, Kokate M R, Kolekar S S. Bioinspired synthesis of highly stabilized silver nanoparticles using Ocimum tenuiflorum leaf extract and their antibacterial activity[J]. Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc, 2012, 91: 234-238.

[7] Kumar K M, Sinha M, Mandal B K, et al. Green synthesis of silver nanoparticles using Terminalia chebula extract at room temperature and their antimicrobial studies[J]. Spectrochimica Acta Part A-Molecular And Biomolecular Spectroscopy, 2012, 91: 228-233.

[8] Vivek M, Kumar P S, Steffi S, et al. Biogenic silver nanoparticles by gelidiella acerosa extract and their antifungal effects[J]. Avicenna Journal of Medical Biotechnology, 2011, 3: 143-148.

[9] Yuan L I N, Liqin L I N, Wenshuang L I N, et al. Biosynthesis of silver nanoparticles from various medicinal plant extracts and their antibacterial properties[J]. Fine Chemicals, 2011, 28: 774-779.

[10] Sintubin L, De Gussemme B, Van der Meer P, et al. The antibacterial activity of biogenic silver and its mode of action[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2011, 91: 153-162.

[11] 张璇, 闫欣, 黄天地, 等. GO-nAg 复合材料的制备及其抗菌性能研究[J]. 材料导报, 2016, 30: 18-21.

[12] Liu Shasha, Zhang Manying, Fang Fang, et al. Biogenic silver nanocomposite TFC nanofiltration membrane with antifouling properties[J]. Desalination and Water Treatment, 2015, 1-12.

[13] Qi L, Xu Z, Jiang X, et al. Preparation and antibacterial activity of chitosan nanoparticles[J]. Carbohydr Res, 2004, 339: 2693-2700.

[14] Mulvaney P. Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particles[J]. Langmuir, 1996, 12: 788-800.

[15] Henglein A. Small-particle research: Physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles[J]. Chem Rev, 1989, 89: 1861-1873.

[16] Zhang M, Zhang K, De Gussemme B, et al. The antibacterial and anti-biofouling performance of biogenic silver nanoparticles by Lactobacillus fermentum[J]. Biofouling, 2014, 3: 347-357.

[17] Jiang J, Oberdörster G, Biswas P. Characterization of size, surface charge, and agglomeration state of nanoparticle dispersions for toxicological studies[J]. J Nanopart Res, 2009, 11: 77-89.

[18] Kim J S, Kuk E, Yu K N, et al. Antimicrobial effects of silver nanoparticles[J]. Nanomed Nanotechnol Biol Med, 2007, 3: 95-101.

[19] Feng Q L, Wu J, Chen G Q, et al. A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on Escherichia coli and Staphylococcus aureus[J]. J Biomed Mater Res, 2000, 52: 662-668.

[20] Liao G, Gong Y, Yi C, et al. Soluble, antibacterial, and anticorrosion studies of sulfonated polystyrene/polyaniline/silver nanocomposites prepared with the sulfonated polystyrene template[J]. 中国化学(英文版), 2017, 35(7).

[21] Kora A J, Sashidhar R B, Arunachalam J. Aqueous extract of gum olibanum (Boswellia serrata): A reductant and stabilizer for the biosynthesis of antibacterial silver nanoparticles[J]. Process Biochemistry, 2012, 47(10): 1516-1520.

[22] Zhang J, Zhang M, Zhang K. Fabrication of poly(ether sulfone)/poly(zinc acrylate) ultrafiltration membrane with anti-biofouling properties[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 460: 18-24. ■