

DOI: 10. 13475/j. fzx. 20180104507

卟啉接枝细菌纤维素的制备及其光敏抗菌性能

董建成, 葛孝栋, 王清清, 魏取福

(生态纺织教育部重点实验室(江南大学), 江苏 无锡 214122)

摘要 针对医院获得性感染细菌耐药性的问题, 在细菌纤维素(BC)表面接枝卟啉制备了一种光敏抗菌材料。首先将二醛细菌纤维素浸渍在高碘酸钠(NaIO_4)中制备得到二醛细菌纤维素(BC-CHO), 然后利用还原胺化反应在 BC-CHO 表面接枝乙二胺(EDA), 最后共价接枝活化的原卟啉(PpIX)合成得到乙二胺化细菌纤维素原卟啉纤维膜。借助傅里叶变换红外光谱仪、热重分析仪、X 射线衍射仪、扫描电子显微镜对纤维膜的性能进行分析。结果表明: 二醛细菌纤维素表面成功地接枝了氨基间隔臂乙二胺和 PpIX; 随着 NaIO_4 浓度的提高, BC-CHO 醛基含量逐渐提高, 热分解温度逐渐降低, 晶体结构逐渐发生转变; 纤维膜对金黄色葡萄球菌的初次抗菌率可达到 98%, 经过 5 次酒精洗涤后仍然具有良好的抑菌性能。

关键词 光敏抗菌材料; 细菌纤维素; 原卟啉; 抗菌性能

中图分类号: O 614. 41 文献标志码: A

Preparation of porphyrin grafted bacterial cellulose and photodynamic antibacterial property thereof

DONG Jiancheng, GE Xiaodong, WANG Qingqing, WEI Qufu

(Key Laboratory of Eco-Textiles (Jiangnan University), Ministry of Education, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

Abstract In view of the drug-resistant characteristic of nosocomial bacterial infection, a novel photosensitive antibacterial material prepared by grafting porphyrin were synthesized. Oxidized bacterial cellulose (BC-CHO) was prepared by immersing in sodium periodate (NaIO_4) firstly, then ethylenediamine (EDA) was grafted onto the bacterial cellulose by reductive amination reaction, and finally protoporphyrin IX (PpIX) grafted ethylenediamined bacterial cellulose fibrous membrane was obtained by covalenting activated PpIX onto as-obtained ethylenediamined bacteria cellulose. Fourier transform infrared spectrometry, thermogravimetric analysis, X-ray diffraction and scanning electron microscopy were utilized to analyze the functional groups, thermal properties, crystal structure of as-grafted fibrous membranes. At last, antibacterial behavior of BC-EDA-PpIX fibrous membrane and its reusability were discussed. The results show that amino spacer arm as well as the PpIX is successfully grafted onto the dialdehyde bacterial cellulose. Furthermore, the aldehyde content of BC-CHO gradually increases with the increase of NaIO_4 concentration. Meanwhile, the thermal decomposition temperature decreases gradually, and the crystallinity slightly decreases. The first-time antibacterial effect of the as-synthesized BC-EDA-PpIX fibrous membrane against *Staphylococcus aureus* reaches 98%, and such material still shows good antibacterial activity even after 5 times of ethanol washing.

Keywords photodynamic antibacterial material; bacterial cellulose; protoporphyrin IX; antibacterial property

光动力抗菌化学疗法(PACT)^[1]是基于光动力疗法(PDT)通过光敏剂与细菌结合,在光照下

产生活性氧簇(ROS)来灭活细菌。相比于传统抗菌材料,如茶多酚^[2]、壳聚糖^[3]、重金属银^[4]等,

收稿日期: 2018-01-18 修回日期: 2018-08-01

基金项目: 2018 年江苏省研究生科研创新计划(KYCX18_1835); 国家自然科学基金青年科学基金资助项目(51603090); 中央高校科研专项基金资助项目(JUSRP115A04); 江苏高校优势学科建设工程资助项目(苏政办发[2014]37号)

第一作者简介: 董建成(1994—),男,硕士生。主要研究方向为功能纺织材料。

通信作者: 魏取福 E-mail: qfwei@jiangnan.edu.cn

PACT 法生物毒性低,在灭菌过程中不会使微生物产生耐药性^[5],因而在抗菌材料领域具有广泛的应用前景。

PACT 常用的光敏剂有吩噻嗪类、酞菁类、卟啉类光敏剂等。原卟啉(PpIX)是一种卟啉类光敏剂,其前驱体 5-氨基酮戊酸(5-ALA)是美国食品药品监督管理局批准药物。游离的 PpIX 具有高效光敏化能力,但其回收困难,重复利用性差^[6-7]。此外,PpIX 价格高昂,合成工艺复杂,从而对 PpIX 进行固定化使其具有可重复利用性变得尤为重要。目前,光敏剂 PpIX 在多壁碳纳米管^[8-9]、多孔硅胶^[10]、金属及其氧化物纳米颗粒^[11-12]、壳聚糖^[13-14]等方面的负载已被广泛研究,但已有文献对 PpIX 在纤维素基材类的负载,并用于光动力抗菌方面的研究不多。相比于其他材料,纤维素类基材如细菌纤维素、棉等具有天然可降解性、生物相容性和可再生性。

本文利用细菌纤维素(BC)作为 PpIX 固定载体,首先利用不同浓度的 NaIO₄ 氧化细菌纤维素,然后采用还原胺化反应引入乙二胺来链接 PpIX,最后评价了负载 PpIX 后的细菌纤维素对金黄色葡萄球菌的光敏抗菌效果及可重复利用性。

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

细菌纤维素(由木醋杆菌发酵制得),氢氧化钠、高碘酸钠、乙二胺、乙二醇、二甲基亚砜(DMSO)、甲醇、乙酸、盐酸羟胺、百里香酚蓝,分析纯,国药集团上海化学试剂公司;氰基硼氢化钠(NaCNBH₃)、N,N'-羰基二咪唑(CDI)、原卟啉,分析纯,上海维塔试剂有限公司;金黄色葡萄球菌(ATCC-6538),上海协久生物科技有限公司。

LABCONCO 型冻干机(美国 LABCONCO 有限公司); Nicolet iS 10 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,中国赛默飞世尔科技有限公司); Renishaw RM1000 型拉曼光谱仪(英国雷尼绍公司); Rigaku-D/Max-2500 型 X 射线衍射仪(XRD,日本理学公司); TA Q200 型热失重仪(TG,美国 TA 公司); SUL 510 型扫描电子显微镜(SEM,日本日立株式会社); XQ500 W 型氙灯(上海蓝晟电子有限公司); SW-CJ-1D 型单人净化工作台(苏州净化设备有限公司); GR60DA 型高压灭菌锅(南京康辰科学仪器有限公司); BSP-450 型生化培养箱(上海博讯实业有限公司)。

1.2 细菌纤维素的预处理

将发酵培养 15 d 的细菌纤维素(BC)取出,浸

没在质量分数为 4% 的 NaOH 溶液中,于 80 °C 的水浴锅中碱煮 12 h 后取出,然后更换 NaOH 溶液继续碱煮 12 h。最后用去离子水反复冲洗、浸泡碱煮后的细菌纤维素,用 pH 试纸测试其表面酸碱性,直至 pH 试纸不变蓝。

1.3 氧化细菌纤维素的制备

首先将烧杯中的高碘酸钠(NaIO₄)溶液在恒温摇床中加热至 37 °C,然后把直径、厚度相近的细菌纤维素分 3 组分别放入 NaIO₄ 溶液中,对应的 NaIO₄ 溶液浓度分别为 0.2、0.3、0.4 mol/L。NaIO₄ 溶液与细菌纤维素的用量为 $V(\text{NaIO}_4) : m(\text{BC}) = 20 : 1$ 。将上述反应体系放入到恒温摇床中,于 37 °C 反应 4 h,然后加入乙二醇(体积为体系体积的 1/5)中继续反应 4 h。取出反应后的氧化细菌纤维素(BC-CHO),用去离子水反复冲洗、浸泡,直至用淀粉-KI 试纸在 BC-CHO 表面测试不变黑。最后将 BC-CHO 放入 -40 °C 冰箱预冷冻 12 h 后,用冻干机在 5 Pa 条件下干燥 12 h 得到 BC-CHO 冷冻干燥膜。

1.4 乙二胺化细菌纤维素的制备

称取 3.00 g 乙二胺放入烧杯中,加入 100 mL DMSO 溶解,然后在烧杯中加入乙酸调节体系 pH 值至 6.0,将烧杯放入恒温摇床中,使体系温度上升至 37 °C,然后在体系中加入 300 mg 所制备的 BC-CHO 纳米纤维膜,用铝箔包覆烧杯避光,调节摇床速度为 100 r/min,反应 12 h。取出细菌纤维素膜,用 20 mL DMSO 清洗 3 次。

称取 3.77 g 氰基硼氢化钠放入烧杯中,加入 100 mL DMSO 溶解,将上述洗涤后的细菌纤维素膜放入烧杯中,然后放入 37 °C 恒温摇床(摇床速度为 100 r/min)中反应 24 h,得到乙二胺化细菌纤维素(BC-EDA),将 BC-EDA 取出后先用 20 mL DMSO 清洗 3 次,再用 30 mL 去离子水清洗 3 次。将洗涤后的 BC-EDA 放入 -40 °C 冰箱预冷冻 12 h,用冻干机在 5 Pa 条件下干燥 12 h 得到 BC-EDA 冷冻干燥膜。

1.5 原卟啉接枝氨基化细菌纤维素的制备

称取 282 mg 原卟啉(PpIX)和 81 mg N,N'-羰基二咪唑,溶解在 75 mL 的 DMSO 中,然后在 40 °C 摇床中活化 4 h,摇床速度为 120 r/min。在上述体系中加入 BC-EDA 冻干膜,继续反应 24 h,反应结束后先用 DMSO 清洗(20 mL 3 次),再用去离子水清洗(30 mL 3 次)。然后于 40 °C 真空干燥 5 h,得到原卟啉接枝氨基化细菌纤维素膜(BC-EDA-PpIX)。BC-EDA-PpIX 接枝的化学反应流程如图 1 所示。

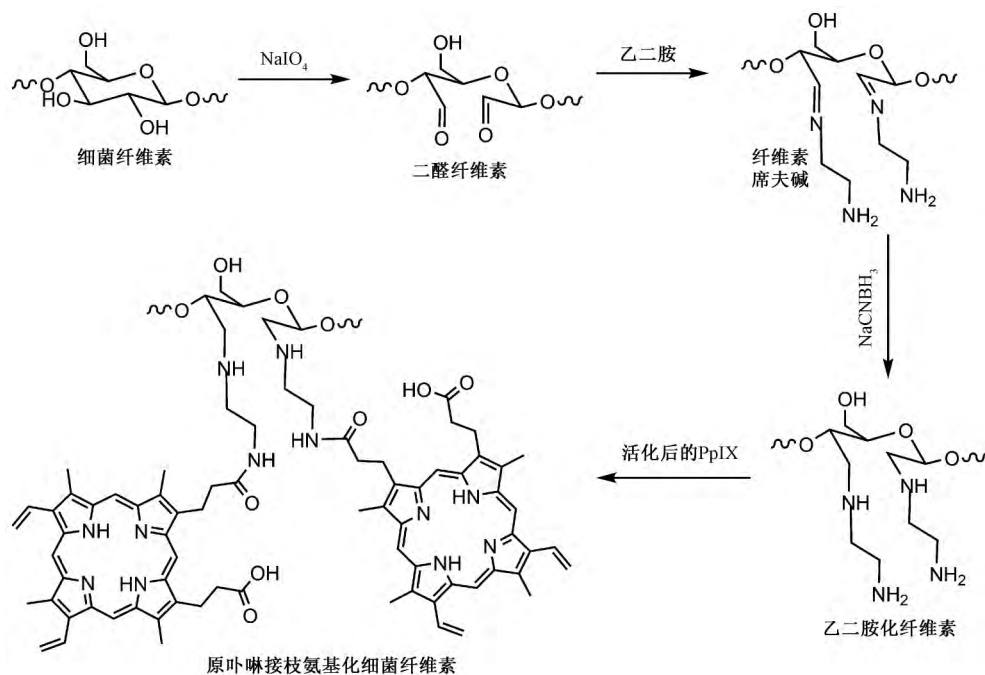


图 1 细菌纤维素-原卟啉(BC-EDA-PpIX)接枝化学反应流程

Fig. 1 Chemical reaction process of grafting PpIX on bacterial cellulose via ethylenediamine

1.6 测试与表征

1.6.1 醛基含量测定

在 250 mL 锥形瓶中加入 50 mL 质量浓度为 20 g/L 的盐酸羟胺/甲醇溶液和 8 滴百里香酚蓝指示剂,用氢氧化钠/甲醇标准液滴定至溶液为黄色,不计消耗氢氧化钠溶液的体积^[15]。然后向锥形瓶中加入剪碎的 BC-CHO 样品,40 °C 条件下充分反应 3 h 后,用 0.03 mol/L 的氢氧化钠/甲醇溶液滴定至黄色,且在 30 s 内保持不褪色。醛基含量计算公式为

$$C = 0.03V/m$$

式中: C 为 BC-CHO 中的醛基含量, mmol/g; V 为滴定时消耗的氢氧化钠/甲醇溶液的体积, mL; m 为 BC-CHO 的质量 g。

1.6.2 表面形貌观察

采用扫描电子显微镜观察纤维膜的表面形貌和结构。样品在扫描前需经过喷金处理,以便降低其表面放电效应。

1.6.3 化学结构测试

采用傅里叶变换红外光谱仪对接枝反应前后的 BC 膜样品进行测试,利用衰减全反射红外光谱法(ATR-FT-IR)进行分析。分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数为 16,波数范围为 $4000\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 。

1.6.4 拉曼光谱测试

采用拉曼光谱仪对 PpIX(粉末)、BC-EDA 膜、BC-EDA-PpIX 膜进行测试,样品在 514 nm 激发获得拉曼光谱。

1.6.5 热稳定性测试

利用热失重分析仪对材料的热稳定性进行测试。测试范围为 $20\sim 600\text{ °C}$,升温速率为 10 °C/min 在 N_2 保护下进行。

1.6.6 晶体结构测试

采用 X 射线衍射仪对试样的晶体结构进行分析。实验条件为: Cu 靶,加速电压 40 kV,电流强度 200 mA,扫描速度 $4(\text{°})/\text{min}$,扫描范围 $5\text{°}\sim 40\text{°}$ 。

1.6.7 光动力抗菌评价

参照 AATCC 100—2012《抗菌纺织品的评价方法》对 BC-EDA-PpIX 纤维膜光敏抗菌性能进行评价。

将干燥的空白纤维膜和 BC-EDA-PpIX 纤维膜分别作为空白对照样和实验样。在各样品上剪取若干形状厚度均一的圆形试样,平铺于 24 孔板内。取 0.1 mL 浓度为 $1\times 10^8\sim 3\times 10^8\text{ CFU/mL}$ 的菌液接种在各试样上。每个样品均分为 2 组,分别置于光照及暗室的环境下培养 30 min,随后将原菌液及试样上的菌液在离心管中依次等梯度稀释 10^6 倍,制作出 10 倍稀释系列。分别从稀释系列的各离心管中取 10 μL 溶液注入含琼脂培养基的平皿内,置于 37 °C 的恒温培养箱中培养 24 h。最后测其菌落数,计算出抑菌率 r ,对抗菌效果进行评价。

$$r = \frac{N_0 - N_i}{N_0} \times 100\%$$

式中: N_0 、 N_i 分别为平板上原样生长细菌的数和样品抗菌后所剩余的菌落数。

用质量分数为 75% 的酒精洗涤上述 BC-EDA-PpIX 纤维膜 2 次,干燥后再按上述方法进行抗菌评价;然后继续用酒精洗涤 2 次,干燥后进行抗菌评价,测试其抗菌持久性。

2 结果与讨论

2.1 BC-CHO 纤维膜的结构与性能分析

2.1.1 醛基含量分析

通过盐酸羟胺法测定 BC-CHO 中醛基的含量。当 NaIO_4 浓度分别为 0.2、0.3、0.4 mol/L 时,测得对应的二醛细菌纤维素醛基含量分别为 2.13、3.42、3.76 mmol/g。 NaIO_4 可特异性地氧化纤维素葡萄糖环上 2、3 号位上的羟基生成二醛细菌纤维素 BC-CHO。采用高浓度的 NaIO_4 在氧化过程中细菌纤维素内部氢键会被严重破坏,细菌纤维素尺寸剧烈收缩,力学性能锐减,影响其应用^[16-17];因此,选择 NaIO_4 浓度为 0.3 mol/L 所制备的 BC-CHO 进行后续卟啉接枝反应,其氧化程度适当,纤维膜尺寸变化不大。

2.1.2 BC-CHO 纤维膜的化学结构分析

图 2 为细菌纤维素在不同 NaIO_4 浓度氧化条件下的红外光谱图。可以看出,纤维膜红外图谱上其他位置的特征峰基本一致,被氧化后的细菌纤维素 BC-CHO 在 1730 cm^{-1} 处都有 1 个吸收峰,而原细菌纤维素 BC 不存在该峰, 1730 cm^{-1} 处为醛基($\text{C}=\text{O}$)的特征伸缩振动吸收峰,该峰的出现表明 BC 中的羟基被 NaIO_4 氧化成醛基^[18]。随着 NaIO_4 浓度的增加, 1730 cm^{-1} 处的峰面积逐渐增大,从微弱的小峰变为清晰尖锐的振动峰。通常细菌纤维素中的醛基大部分以半缩醛或水合物形式存在, 880 cm^{-1} 处是半缩醛的伸缩振动峰,随着氧化程度的提高,该峰强度逐渐增强^[19]。由于醛基可与水分子间产生氢键,具有一定的吸水性,所以 BC-CHO 中的醛基多数转化为半缩醛形式,使得 880 cm^{-1} 处的峰变强,造成 1730 cm^{-1} 处的特征峰被掩盖;因此,BC-CHO 通常要在真空环境中长时间干燥后才能用 ATR-FT-IR 分辨出其醛基吸收峰^[20]。

2.1.3 BC-CHO 纤维膜的晶体结构分析

图 3 为 BC 及不同氧化程度 BC-CHO 的 XRD 谱图。细菌纤维素是高结晶度的 I 型纤维素,其结晶度可达 60%~70%,图中衍射角 2θ 为 14.4° 、 16.7° 、 22.6° 处为 I 型纤维素的特征衍射峰^[15]。BC 经过 NaIO_4 选择性氧化后,BC-CHO 部分保留了初始 BC 的 I 型纤维素特征峰,同时 BC-CHO 逐步在 2θ 为 12.6° 、 20.5° 、 21.7° 处出现衍射峰,并伴随着 I

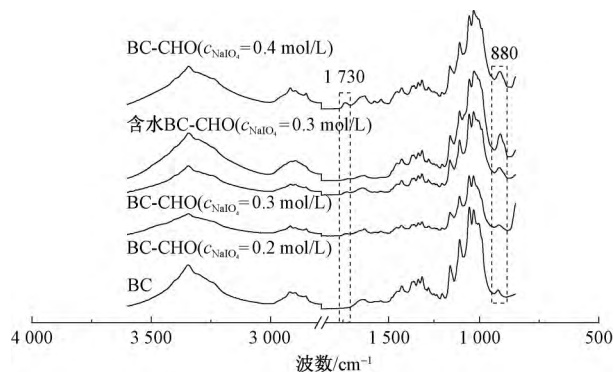


图 2 不同 NaIO_4 浓度氧化的纤维膜红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of fiber membranes oxidized at different NaIO_4 concentrations

型纤维素特征峰的降低,这表明初始 BC 在被 NaIO_4 氧化过程中发生部分晶型转变(II 型纤维素)。由于 NaIO_4 选择性氧化造成了纤维素葡萄糖吡喃环的开环,使得部分链节被破坏,使得原有的结晶规整度降低,从而在 XRD 谱图中显示了较多位于主要衍射峰之间的杂散峰,其中 $18^\circ \sim 20^\circ$ 处的是非晶纤维素的衍射峰^[21]。

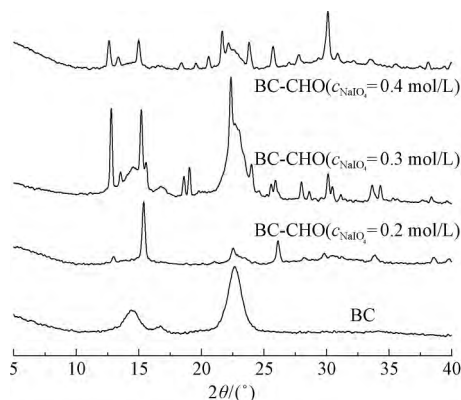


图 3 不同 NaIO_4 浓度氧化的纤维膜 X 射线衍射谱图

Fig. 3 XRD spectra of fiber membranes oxidized by NaIO_4 at different concentrations

2.1.4 BC-CHO 纤维膜的热稳定性分析

图 4 示出 BC、BC-CHO 纤维膜的 TG 和 DTG 曲线。BC 的化学改性会显著改变纤维膜的热分解行为,如热分解温度降低、残炭率提高等^[22]。从图 4 可看出,氧化后的细菌纤维素膜热分解行为发生了明显的变化。在 N_2 氛围中,BC 在 280°C 开始分解,在 $300 \sim 340^\circ\text{C}$ 时质量损失速率增大,纤维素在分解时,先得到左旋葡萄糖,然后进一步分解为 CO 、 CO_2 等小分子^[23]。BC-CHO 分 3 步降解:第 1 步, 100°C 左右时的质量损失为葡萄糖吡喃环上醛基形成的水合醛和半缩醛受热脱水造成的;第 2 步在 $220 \sim 250^\circ\text{C}$ 脱水;第 3 步在 $280 \sim 300^\circ\text{C}$ 降解。所有 BC-CHO 的热分解温度都低于 BC,且随氧化程度的提

高逐渐降低。

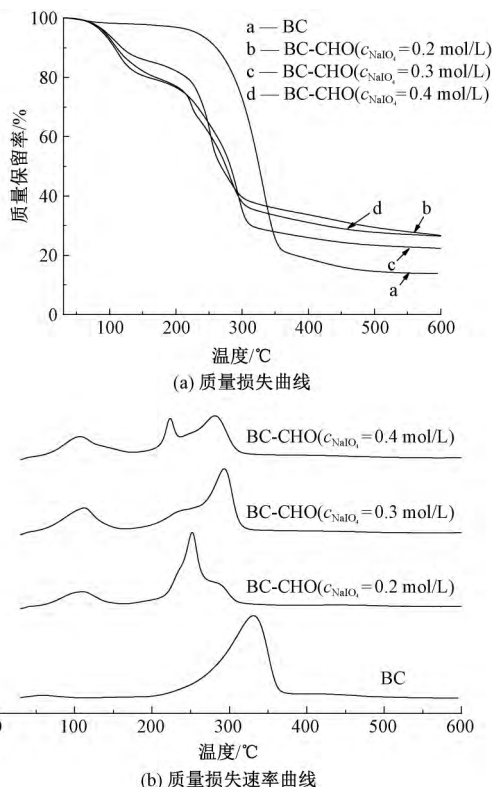


图 4 不同 NaIO₄ 浓度氧化的纤维膜热稳定性曲线
 Fig. 4 TG (a) and DTG (b) curves of fiber membranes oxidized by different concentrations NaIO₄

2.2 BC-EDA 纤维膜的化学结构分析

图 5 为 BC、BC-CHO、BC-EDA 纤维膜的红外光谱图。可以看出: 接枝乙二胺后的氧化细菌纤维素在 1 730、880 cm⁻¹ 处的醛基特征峰消失; 在 1 560 cm⁻¹ 处出现新的吸收峰, 为 BC-EDA 上 N—H 的弯曲振动峰^[24]。醛基特征峰的完全消失和新吸收峰的出现, 表明 BC-CHO 上的醛基完全被乙二胺取代。

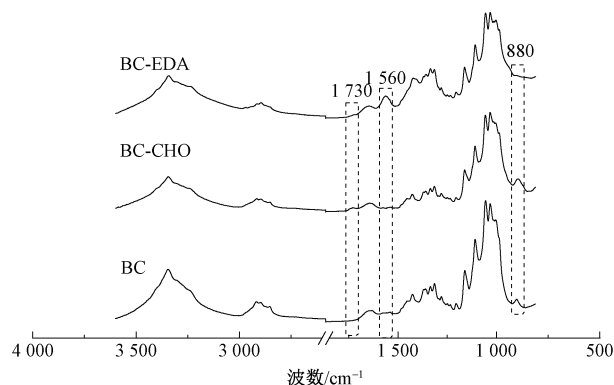


图 5 纳米纤维膜的红外光谱图
 Fig. 5 FT-IR spectra of nanofibrous membranes

2.3 BC-EDA-PpIX 纤维膜的性能分析

2.3.1 PpIX 接枝前后细菌纤维素膜的形貌结构

图 6 示出初始细菌纤维素 BC 和原卟啉接枝后

BC-EDA-PpIX 的表面形貌。可以看出, BC 在进行化学改性前, 表面纤维集束包覆成连续相, 形成对内层纤维的遮掩。经过氧化、PpIX 接枝后, BC 表面集束的连续相消失, 显露出内层纤维, BC-EDA-PpIX 内层纤维的高比面积更有利于卟啉与底物的接触, 从而有效发挥负载卟啉的光敏化能力。

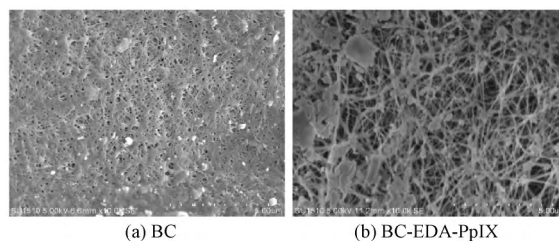


图 6 BC 和 BC-EDA-PpIX 纤维膜的扫描电镜照片
 Fig. 6 SEM images of BC and BC-EDA-PpIX fibrous membranes

2.3.2 BC-EDA-PpIX 的拉曼光谱

图 7 为 PpIX、BC-EDA、BC-EDA-PpIX 的拉曼光谱图。由于 PpIX 具有对称结构, 所以采用拉曼光谱仪来表征 PpIX 固定化后的化学结构。

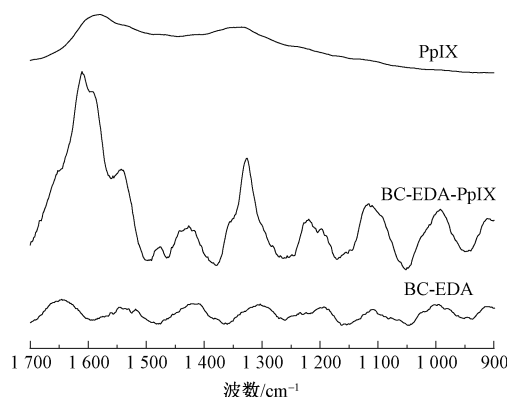


图 7 PpIX 粉末、BC-EDA-PpIX 纤维膜、BC-EDA 纤维膜的拉曼光谱图
 Fig. 7 Raman spectra of pure PpIX powder, BC-EDA-PpIX and BC-EDA fibrous membrane

由图 7 可知: 纯 PpIX 在 1 589、1 330 cm⁻¹ 处出现了特征峰, 分别对应卟啉大环分子上的乙烯基 (C=C) 和吡咯环^[25]; PpIX 的特征峰并没有出现在 BC-EDA 的谱图上, 但在共价联结的 BC-EDA-PpIX 纤维膜的谱图上于 1 609、1 328 cm⁻¹ 处出现相应的特征峰, 这表明 PpIX 被成功接枝在乙二胺化的细菌纤维素膜上。

2.3.3 BC-EDA-PpIX 纤维膜的抗菌性能

表 1 示出 BC-EDA-PpIX 纤维膜对金黄色葡萄球菌的杀菌效果。可以看出: BC-EDA-PpIX 在第一次光敏抗菌时具有良好的杀菌效果, 金黄色葡萄球菌在光照条件下杀菌率为 98.48%; 暗室条件下细

菌的增殖受到一定影响,这是由于 NaCNBH_3 在还原乙二胺化细菌纤维素席夫碱时反应不完全,有部分亚胺($\text{C}=\text{N}$)残余,而含有亚胺(席夫碱)的聚合物具有通常一定的抑菌性能^[22]。

表 1 BC-EDA-PpIX 纤维膜对金黄色葡萄球菌的杀菌效果

Tab. 1 Antibacterial effect of BC-EDA-PpIX fibrous membrane against *Staphylococcus aureus*

酒精洗涤次数	暗室杀菌率/%	光照杀菌率/%
1	0	98.48 ± 1.83
2	27.59 ± 15.00	85.95 ± 11.28
5	29.43 ± 12.55	56.61 ± 8.82

BC-EDA-PpIX 经过酒精洗涤后光敏抗菌效果虽有所降低,但经过 5 次洗涤后抑菌率仍达到 56.61%。细菌纤维素的直径在纳米级别,纳米尺寸的结构容易受到外界因素的影响,而 PpIX 共价结合在细菌纤维素膜表面,洗涤过程中可能会使部分光敏剂脱落,造成抗菌效果下降。在今后的研究工作中将会采用大直径纤维素制品如棉织物、麻织物等作为光敏剂载体进行共价负载,制备光敏抗菌织物,以实现长效的光敏抗菌效果。

3 结 论

1) 通过改变 NaIO_4 浓度制备出不同醛基含量的氧化细菌纤维素膜(BC-CHO),其醛基含量越高,BC-CHO 的热分解温度越低,结晶性越低。适当氧化的细菌纤维素在保持良好形貌结构的同时具有较高的醛基含量。

2) 原卟啉接枝氨基化细菌纤维素膜(BC-EDA-PpIX)具有良好的光敏抗菌效果,首次光动力抗菌,金黄色葡萄球菌的杀菌率超过 98% 以上,经过 5 次酒精洗涤后仍具有良好的抑菌效果。 FZXB

参考文献:

[1] WAINWRIGHT M. Photodynamic antimicrobial chemotherapy (PACT) [J]. *J Antimicrob Chemother*, 1998, 42(1): 13-28.

[2] 张瑞萍,张葛成,孟令阔. 茶多酚对棉织物的吸附及其抗菌消臭效果[J]. *纺织学报*, 2017, 38(1): 100-104.

ZHANG Ruiping, ZHANG Gecheng, MENG Lingkuo. Adsorption of tea polyphenols on cotton fabric and its antibacterial and deodorant properties [J]. *Journal of Textile Research*, 2017, 38(1): 100-104.

[3] 郝文波,阎克路,陈永邦,等. 壳聚糖与丁烷四羧酸对棉织物的抗菌/抗皱复合整理[J]. *纺织学报*, 2016, 37(6): 95-100.

HAO Wenbo, YAN Kelu, CHEN Yongbang, et al. Anti-wrinkle and antibacterial composite finishing of cotton fabric with chitosan and butanetetracarboxylic acid [J]. *Journal of Textile Research*, 2016, 37(6): 95-100.

- [4] 么丹阳,巫晓华,毛雪峰,等. 银纳米颗粒/二氧化钛/醋酸纤维素复合纤维的制备及其性能[J]. *纺织学报*, 2016, 37(4): 15-20.
- YAO Danyang, WU Xiaohua, MAO Xuefeng, et al. Preparation and characterization of silver nanoparticles / TiO_2 / cellulose acetate composite nanofibers [J]. *Journal of Textile Research*, 2016, 37(4): 15-20.
- [5] NOIMARK S, DUNNILL C W, WILSON M, et al. The role of surfaces in catheter-associated infections [J]. *Chem Soc Rev*, 2009, 38(12): 3435-3448.
- [6] SPAGNUL C, TURNER L C, BOYLE R W. Immobilized photosensitizers for antimicrobial applications [J]. *J Photochem Photobiol B-Biol*, 2015, 150: 11-30.
- [7] ALVES E, FAUSTINO M A F, NEVES M, et al. Potential applications of porphyrins in photodynamic inactivation beyond the medical scope [J]. *J Photochem Photobiol C-Photochem Rev*, 2015, 22: 34-57.
- [8] BANERJEE I, DOUAISI M P, MONDAL D, et al. Light-activated nanotube-porphyrin conjugates as effective antiviral agents [J]. *Nanotechnology*, 2012, 23(10): 7-17.
- [9] BANERJEE I, MONDAL D, MARTIN J, et al. Photoactivated antimicrobial activity of carbon nanotube-porphyrin conjugates [J]. *Langmuir*, 2010, 26(22): 17369-17374.
- [10] PESSOA C A, GUSHIKEM Y. Cobalt(II) metallated hematoporphyrin IX and protoporphyrin IX immobilized on niobium(V) oxide grafted on a silica gel surface: electrochemical studies [J]. *J Electroanal Chem*, 1999, 477(2): 158-163.
- [11] DIAS S L P, GUSHIKEM Y, RIBEIRO E S, et al. Cobalt(II) hematoporphyrin IX and protoporphyrin IX complexes immobilized on highly dispersed titanium(IV) oxide on a cellulose microfiber surface: electrochemical properties and dissolved oxygen reduction study [J]. *J Electroanal Chem*, 2002, 523(1/2): 64-69.
- [12] JIN J H, BROLO A G. Protoporphyrin-modified gold surfaces for the selective monitoring of catecholamines [J]. *Electrochim Acta*, 2007, 52(11): 3863-3869.
- [13] SCHLACHET I, SOSNIK A. Protoporphyrin IX-modified chitosan-g-oligo (NiPAAm) polymeric micelles: from physical stabilization to permeability characterization in vitro [J]. *Biomater Sci*, 2017, 5(1): 128-140.
- [14] YANG S J, LIN F H, TSAI K C, et al. Folic acid-conjugated chitosan nanoparticles enhanced protoporphyrin

