

微生物腐蚀的克星——纳米粒子

张嘉琳
上海电力大学

微生物腐蚀如何发生？

细菌、真菌等微生物在材料表面大量繁殖而形成的微生物层（生物膜）^[1]，如不及时清除，很容易导致腐蚀的发生（图 1）。生物膜的形成大体分为：微生物向材料表面迁移、吸附、生物膜的成熟与老化过程^[2]，首先，微生物通过迁移到材料表面，依靠代谢分泌的粘性胞外聚合物而在材料表面牢牢粘附，随着生物膜逐渐成熟及老化，微生物膜脱落并粘附在新的表面上，由此开启新一轮的生物膜形成过程。实际中较常见的例子就是水线管道中的粘性污垢（图 2），通常可以看到管壁内部有绿色的生物污垢，管壁成为微生物的附着点，管壁上的沉积物为微生物的滋生提供了营养，逐渐形成粘性的生物膜结构。

去除生物污垢的关键就在于生物膜的清理，通常采用杀菌剂来对管道中的生物污垢进行冲洗，生物膜的组成包括微生物及其代谢产物——胞外聚合物（EPS），EPS 将微生物包裹在内部，就像是一把保护伞，为微生物抵御外界干扰，阻碍药剂的渗入，这也就是为什么杀菌剂在杀灭浮游微生物时效果较好，而对固着微生物杀灭效果较弱。

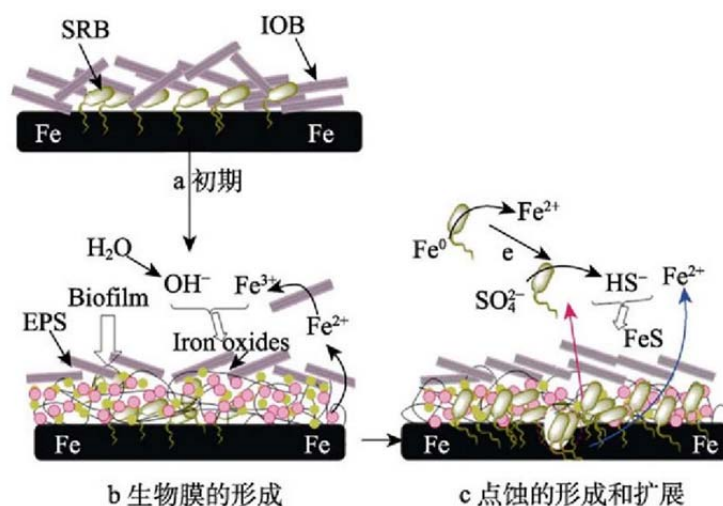


图 1 微生物存在时金属的腐蚀过程^[3]



图2 水管中的生物污垢（图片源于网络）

何为纳米粒子？又如何抑制微生物腐蚀？

随着纳米技术的发展，纳米粒子逐渐走进人们视野。纳米粒子的尺寸在1~100nm 范围内，与非纳米级颗粒相比，表面体积比更大，因此与微生物膜的相互作用更紧密，有利于抗菌。纳米粒子可通过接触杀菌、活性氧作用等方式破坏细胞结构、导致细胞内酶失活，从而起到抑菌作用（杀菌方式见图3）。许多研究发现，与杀菌剂相比，细菌对纳米粒子产生的耐药性更小，这也使人们对纳米粒子在杀菌方面有了新思路——将杀菌剂与具有抑菌性能的纳米粒子复配。王强等^[4]采用黄原胶、氧化锌纳米粒子与无机杀菌剂波尔多液复配，当添加0.6%黄原胶和0.4 g/L 氧化锌纳米粒子于波尔多液中，由于氧化锌纳米粒子将自身表面的溶解氧转化为具有强氧化性的超氧阴离子自由基，能够通过破坏细菌结构导致细菌死亡，呈现出比原本杀菌剂更明显的杀菌性能。甘智豪等^[5]将纳米银溶液与红景天、无患子这两种植物提取液复配制纳米银/植物源复合抗菌剂，单一的植物提取液仅对真菌有抑制作用，而含纳米粒子的复合提取液能抑制细菌与真菌，且抗菌性能稳定，常温环境保存五个月后对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌及白色念珠菌的抗菌率仍能达到90%以上。

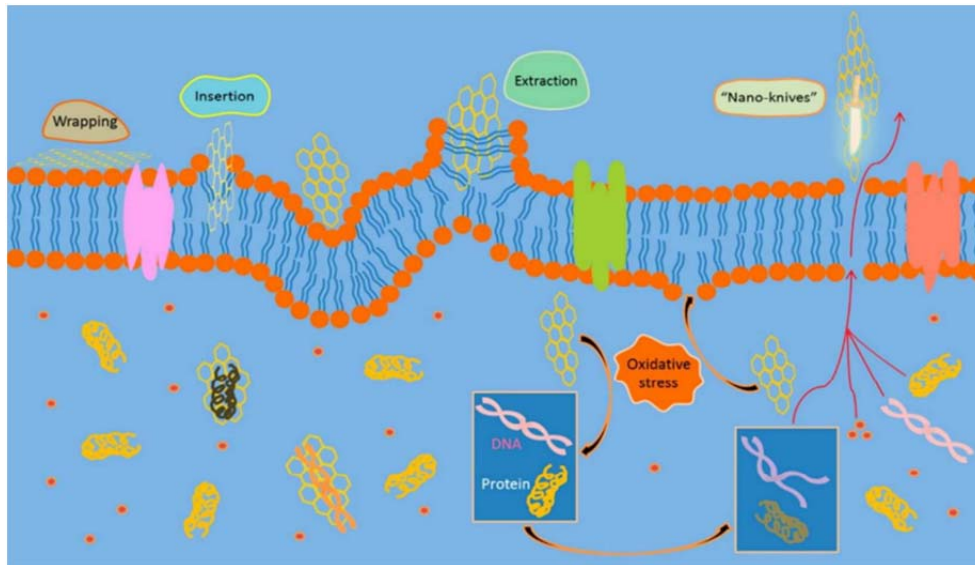


图3 纳米粒子的杀菌方式^[6]

利用纳米粒子的抗菌及抑制微生物粘附的性能,通过制备纳米涂层来抑制微生物腐蚀。相比于向水环境直接投加纳米粒子,纳米涂层在抑制微生物粘附方面具有更好的效果。纳米涂层相当于一层屏障,阻碍微生物直接粘附在材料上,且由于纳米粒子的抑菌性能,细菌的活性也会受到影响。

纳米粒子能应用于哪些微生物腐蚀场景中?

1. 海上设施方面

在开发与利用海洋资源的同时,海上船舶及海上作业设施往往面临着生物污损问题,带来的经济损失严重,解决污损问题的关键在于有效地去除微生物的粘附或抑制微生物生长。研究出同时具有抗生物膜形成和防腐性能的多功能涂层对海洋工业具有重要意义。长禄等^[7]发现由碳纳米管和聚二甲基硅氧烷制备的纳米涂层能降低对海水中真核菌群的粘附。Al-Naamani 等^[8]制备壳聚糖-纳米氧化锌复合涂层,由于壳聚糖本身具有抗真菌和抗藻类性质,加之纳米氧化锌的抗菌特性,复合涂层可更好地抑制细菌生长,具有较好的防污潜力。

2. 食品方面

微生物腐蚀不止发生于金属材料表面,微生物引起的食品腐败也是容易被忽略的微生物腐蚀典例。一般来讲,霉菌、酵母、细菌等微生物都是食物腐败的元凶,由于微生物本身具有能分解食品特定成分的酶,其在生长过程中会破坏食物的营养成分,将食物中的蛋白质、碳水化合物及脂肪分解,代谢为胺类、酮酸类、硫脲类等小分子刺激性气味的物质,导致食物有异味^[9],微生物及其在食物中产

生的毒素还会对人类的健康带来影响，一旦食入，会引发腹泻甚至引发病原性疾病。因此，人们正致力于开发新型有效的抗食品病原微生物制剂。

纳米材料在食物存储方面发挥出较大潜力，利用纳米粒子的抗菌性能，创造出具有新颖物理化学性质的纳米材料，应用于食品包装。在食品包装材料的制备中加入抗菌金属纳米粒子（如：纳米 Ag、纳米 Cu、纳米 Au 等）和金属氧化物纳米粒子（如：纳米 TiO₂、纳米 SiO₂、纳米 ZnO 等），除减少氧气和二氧化碳的渗透外还能抑制微生物的生长，以延长食品的保存^[10]。金属纳米粒子通过释放金属离子，当粘附在细胞膜上时，增大膜的通透性，游离的金属离子进入细胞导致呼吸酶失活，细胞内发生氧化应激反应而导致细菌死亡。宋益娟等^[11]研究发现纳米银食品包装能够降低鸭肉中挥发性盐基氮含量，对鸭肉中微生物滋生有一定抑制作用。纳米 TiO₂ 及纳米 ZnO 等具有光催化特性的纳米粒子能够在近紫外光的激发下产生具有强氧化性的羟基自由基，由此杀死微生物。

3. 口腔方面

在我们的口腔内，也会发生微生物腐蚀过程，腐蚀的场所就是我们的牙缝，腐蚀的结果就是产生龋齿（俗称“虫牙”）。当我们进食后，口腔内食物残渣与细菌一同堆积在牙齿表面形成一层牙菌斑，若不及时刷牙，牙菌斑将逐渐增厚，这时，贴近牙齿表面细菌开始发生无氧呼吸，将糖类转化成乳酸，导致口腔内的 pH 的降低，而这一切的罪魁祸首——变形链球菌，其耐酸性强，长此以往，牙釉质脱矿，即牙齿被腐蚀，形成龋齿。防止龋齿产生的第一步就是清除牙菌斑，通常采用氟化亚锡、硝酸银或氟化二胺银来抑制牙菌斑的形成，也有研究采用抗菌性纳米粒子来治疗牙缝中变形链球菌的滋生。纳米粒子更多应用于添加在牙齿粘合剂中以控制口腔生物膜并减少托槽周围的脱矿。Cao 等^[12]研究发现涂有氮掺杂 TiO₂ 纳米粒子的口腔材料在可见光区域内表现出催化活性，产生羟基自由基、超氧阴离子自由基、过氧化氢等活性氧物质，与细菌中的脂质、蛋白质、酶和核酸等生物分子发生反应，破坏生物细胞结构，显现出抗菌活性。Besinis 等^[13]研究发现纳米银可作为涂层，保护牙齿免受牙菌斑和继发性龋齿的侵害。

参考文献

- [1] 江炎兰, 陈菊娜, 吴世永. 舰船的腐蚀与涂层保护技术[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(2): 139-143.
- [2] Das T, Sehar S, M. M. The roles of extracellular DNA in the structural integrity of extracellular polymeric substance and bacterial biofilm development[J]. Environmental Microbiology Reports, 2013, 5(6): 778-786.
- [3] Liu H, Fu C, Gu T, et al. Corrosion behavior of carbon steel in the presence of sulfate reducing bacteria and iron oxidizing bacteria cultured in oilfield produced water[J]. Corrosion Science, 2015, 100: 484-495.
- [4] 王强, 于专妮, 王娟. 纳米氧化锌+黄原胶复配波尔多液的物理稳定性及抑菌性能研究[J]. 应用化工, 2018, 47(1): 48-51.
- [5] 甘智豪, 林家洪, 韦次宁, 等. 纳米银/植物源复合抗菌剂的制备及其抑菌性能的研究[J]. 工业微生物, 2021, 51(2): 31-35.
- [6] Zeng X, Wang G, Liu Y, et al. Graphene-based antimicrobial nanomaterials: rational design and applications for water disinfection and microbial control[J]. Environmental Science: Nano, 2017, 4(12): 2248-2266.
- [7] 郭长禄, 史宏伟, 张治洲. 不同防污性能的纳米涂层对海水生物膜中真核菌群的影响[J]. 应用与环境生物学报, 2020, 26(02): 348-356.
- [8] Al-Naamani L, Dobretsov S, Dutta J, et al. Chitosan-zinc oxide nanocomposite coatings for the prevention of marine biofouling[J]. Chemosphere, 2016, 168: 408-417.
- [9] 张倩. 微生物群体感应系统在食品腐败过程中的应用[J]. 食品安全导刊, 2022(10): 175-177.
- [10] Rahmati F, Hosseini S S, Mahuti Safai S, et al. New insights into the role of nanotechnology in microbial food safety[J]. 3 Biotech, 2020, 10(10): 1-15.
- [11] 宋益娟, 关荣发, 芮昶, 等. 纳米包装材料对酱鸭贮藏品质的影响[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(32): 15913-15914+15957.
- [12] Cao B, Wang Y, Li N, et al. Preparation of an orthodontic bracket coated with an nitrogen-doped TiO₂-xNy thin film and examination of its antimicrobial performance[J]. Dental Materials Journal, 2013, 32(2): 311-316.

[13] Besinis A, De Peralta T, D. H R. Inhibition of biofilm formation and antibacterial properties of a silver nano-coating on human dentine[J]. *Nanotoxicology*, 2013, 8(7): 745-754.