

doi: 10.3969/j.issn.2095-1744.2022.04.04

稀土在抗菌材料应用中的研究进展

刘志龙, 蒋昊, 李美, 王宾, 滕鑫

(中南大学资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

摘要: 稀土元素具有特殊的电子层结构, 从而拥有优良的光、磁、电和催化等性能, 在抗菌领域得到了广泛的应用。介绍了稀土离子和稀土氧化物的抗菌性能及其抗菌机理, 探究了稀土-有机复合抗菌剂和稀土-无机复合抗菌剂的协同抗菌效应, 列举了稀土-无机复合抗菌剂在塑料、陶瓷和织物等领域的应用, 最后展望了稀土在抗菌材料方面的应用前景并提出了亟待解决的问题。

关键词: 稀土; 协同抗菌; 掺杂复合; 抗菌制品

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 2095-1744(2022)04-0020-11

Research Progress of Rare Earth in Antibacterial Materials

LIU Zhilong, JIANG Hao, LI Mei, WANG Bin, TENG Xin

(School of Resource Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Rare earth elements have special electron layer structure, so they show excellent optical, magnetic, electrical, and catalytic properties, and have been widely used in the antibacterial field. This paper introduces the antibacterial properties of rare earth ions and rare earth oxides and its antibacterial mechanism, explores the synergistic antibacterial effect of compound antibacterial agent of the rare earth-organic compound and inorganic antibacterial agent and rare earth elements, enumerates the rare earth-inorganic composite antimicrobial agent in coatings, plastics, ceramics, and fabrics in the areas of application. Finally, the application prospect of rare earth in antibacterial materials is prospected and some problems to be solved are put forward.

Key words: rare earth; synergistic antibacterial; doping composite; antibacterial products

元素周期表中第ⅢB族中的17种元素被称为稀土元素, 它们分别是原子序数为21的Sc(钪)、39的Y(钇)与原子序数为59~71的15种镧系元素^[1]。稀土元素具有特殊的电子层结构, 导致稀土元素具有特殊的物化性质, 这决定稀土具有优异的光、磁、电和催化等性能, 稀土已在永磁材料、冶金工业、储氢材料、国防军工、抗菌材料、医药和农业^[2-5]等方面得到了广泛的应用。因此稀土是21世纪极

其重要的世界级战略性矿产资源, 被誉为“工业维生素”^[6]和“新材料之母”^[7]。

稀土在抗菌领域的开发利用源于20世纪初, 早期硫酸铈钾被用于防止烧伤感染的抗菌剂, 随后人们发现硫酸钆与硫酸镨可医治结核病。稀土的抗菌机理是: 稀土离子与细菌发生相互作用, 破坏其细胞壁、细胞膜和胞内的DNA、蛋白质和酶^[8], 阻碍细菌的生命活动, 抑制细菌的生长繁殖; 稀土元素的4f

收稿日期: 2021-09-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52174273); 大学生科技创新创业项目(420010002)

Foud: Supported by the National Natural Science Foundation of China(52174273); Science and Technology Innovation and Entrepreneurship Project for College Students(420010002)

作者简介: 刘志龙(1997—), 男, 硕士研究生, 主要从事抗菌材料研究。

通信作者: 蒋昊(1971—), 女, 博士, 研究员, 主要从事复杂矿产绿色综合利用。

引用格式: 刘志龙, 蒋昊, 李美, 等. 稀土在抗菌材料应用中的研究进展[J]. 有色金属工程, 2022, 12(4): 20-30.

LIU Zhilong, JIANG Hao, LI Mei, et al. Research Progress of Rare Earth in Antibacterial Materials[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2022, 12(4): 20-30.

亚层中未成对电子与其他元素的外层电子发生相互作用,使得稀土具有活泼的配位性,可合成具有抗菌性能的稀土配合物^[9];稀土元素掺杂到抗菌材料中,可与其他抗菌剂产生协同抗菌效应^[10],减少了其他抗菌剂的用量,且得到抗菌能力更强的复合抗菌材料。本文综述稀土离子和稀土氧化物的抗菌性能和抗菌机理,探究了稀土-有机复合抗菌剂和稀土-无机复合抗菌剂的协同抗菌效应,介绍了稀土-无机复合抗菌剂在塑料、陶瓷和织物中的应用,最后展望了稀土在抗菌材料应用中的未来发展方向。

1 稀土离子和稀土氧化物抗菌剂

1.1 稀土离子的抗菌性能

某些化学物质对生物体在低剂量时产生正面作用,但在高剂量时则产生负面作用,这种现象被称为Hormesis效应^[11]。研究表明,稀土离子与微生物相互作用会产生Hormesis效应,即少量的稀土离子有利于微生物生长,但当稀土离子超过一定量时,会抑制微生物的生长^[12]。

高熙等^[13]研究了 La^{3+} 浓度对大肠杆菌生长的影响,用分光光度计定时测试大肠杆菌的OD600值(OD600值与细菌浓度成正比),以此来观察细菌的生长动态。当 La^{3+} 浓度 $\leq 250 \mu\text{g/mL}$ 时, La^{3+} 对大肠杆菌起到促进生长作用,促进生长强度与 La^{3+} 浓度成正比,当 La^{3+} 浓度为 $250 \mu\text{g/mL}$ 时达到了最大生长强度,随着 La^{3+} 浓度继续增大, La^{3+} 对大肠杆菌生长强度的促进作用逐渐减弱,

当 La^{3+} 浓度达到 $350 \mu\text{g/mL}$ 时, La^{3+} 对大肠杆菌的生长产生抑制作用。但不同稀土离子对不同细菌产生Hormesis效应的浓度范围是不同的,赵勇等^[14]采用分光光度计研究了 Ce^{3+} 浓度对硫酸盐还原菌生长的Hormesis效应,硫酸盐还原菌在紫外区281 nm波长处有强吸收峰,吸收峰的强度和细菌浓度大致成正比,因此吸光度的值在一定程度上可以反映细菌浓度,研究发现,浓度小于 370 mg/L 的 Ce^{3+} 对硫酸盐还原菌的生长具有促进作用,而浓度大于 370 mg/L 的 Ce^{3+} 则会抑制硫酸盐还原菌生长, Ce^{3+} 对硫酸盐还原菌的生长表现出明显的Hormesis效应。

一些稀土离子对部分细菌生长的影响情况见表1,相对而言,轻稀土离子的抗菌性能研究较多。稀土离子对微生物的Hormesis效应主要有两个方面的影响因素:1)细菌种类。相同稀土离子浓度可促进某些细菌生长却抑制另一些细菌生长,根据表1可知,在 $50 \sim 250 \text{ mg/L}$ 浓度范围内, La^{3+} 对大肠杆菌^[20]是促进生长作用,对蜡状芽孢杆菌却表现出抑制生长作用。2)培养时间。在细菌的生长前期,低浓度稀土离子对细菌起到促进生长作用,但伴随着培养时间的增大,低浓度稀土离子对细菌的生长起到抑制作用。刘庆都等^[20]研究 La^{3+} 对软腐欧文氏菌生长的影响,发现浓度为 $50 \sim 200 \mu\text{g/mL}$ 的 La^{3+} 在24 h内可促进软腐欧文氏菌生长,但培养时间超过24 h后, La^{3+} 在所有浓度范围内均会抑制细菌的生长。

表1 一些稀土离子对部分细菌生长的影响

Table 1 Effects of some rare earth ions on the growth of some bacteria

Rare earth ion	Bacterial species	Growth promoting concentration	Inhibitory growth concentration
La^{3+} [13]	<i>Escherichia coli</i>	$< 250 \mu\text{g/mL}$	$> 250 \mu\text{g/mL}$
Ce^{3+} [14]	<i>Sulfate reducing bacteria</i>	$< 370 \text{ mg/L}$	$> 370 \text{ mg/L}$
Nd^{3+} [15]	<i>Staphylococcus aureus</i>	$< 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$	$> 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$
La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Nd^{3+} [16]	<i>Trichoderma</i>	$< 10^{-4} \text{ mol/L}$	$> 10^{-4} \text{ mol/L}$
Sm^{3+} [17]	<i>Bacillus thuringiensis</i>	$< 250 \mu\text{g/mL}$	$> 250 \mu\text{g/mL}$
La^{3+} 、 Ce^{3+} [18]	<i>Bacillus cereus</i>	$40 \sim 50 \text{ mg/L}$	$> 50 \text{ mg/L}$
Ce^{3+} [19]	<i>Corynebacterium glutamicum</i>	$5 \sim 10 \text{ mg/L}$	$> 10 \text{ mg/L}$

1.2 稀土氧化物的抗菌性能

随着稀土离子在抗菌领域应用的深入研究,发现纳米稀土氧化物也具备一定的抗菌能力。邢岩等^[21]采用静电纺丝法制备 La_2O_3 纳米纤维,结果表明, La_2O_3 纳米纤维对大肠杆菌具有快速且彻底的杀菌性能。在极低的纤维负载(200 mg/L)和高大肠杆菌浓度(10^7 cfu/L)的情况下,100 min杀菌率可达到95%,在持续3 d的长期抗菌实验中,大肠杆

菌全部被杀灭, La_2O_3 纳米纤维表现出对大肠杆菌持久强劲的抗菌作用,同时对绿脓杆菌和鲍曼不动杆菌也有较好的杀菌效果。不仅一维的稀土氧化物纳米纤维具有抗菌能力,而且一些零维的稀土氧化物纳米颗粒也具备一定的抗菌能力,RAVISHANKAR等^[22]采用溶液燃烧法合成了粒径为40 nm左右的 CeO_2 纳米颗粒,实验表明 CeO_2 纳米颗粒对铜绿假单胞菌具有很强的抗菌能力。但这些纳米稀土氧化

物极易发生团聚,团聚现象将降低材料的比表面积、削弱表面效应,使抗菌能力急剧下降,若将纳米稀土氧化物均匀分散在一定介质中,可显著提高其抗菌能力。GOH 等^[23]采用溶胶凝胶法制备了含有纳米 CeO_2 的生物活性玻璃,实验表明,当生物活性玻璃中含有 10% 的 CeO_2 时,其对大肠杆菌杀菌率可达 90% 以上。

综上所述,稀土氧化物的抗菌性能主要受以下两个因素的影响:1)粒径大小。当稀土氧化物尺寸小于 100 nm 时,发生量子尺寸效应,导致禁带明显变宽,空穴与电子复合概率极大减小,从而使电子空穴对具有更加强大和更加稳定的氧化还原能力,使化学活性大大提高。BALUSAMY 等^[24]研究了 La_2O_3 粒度与其抗菌能力的关系,分别测试粒度 1 μm 的 La_2O_3 和 100 nm 的 La_2O_3 的抗菌能力,结果表明 100 nm 的 La_2O_3 对金黄色葡萄球菌有优异的抗菌能力,而 1 μm 的 La_2O_3 对金黄色葡萄球菌没有抗菌能力。2)形貌与结构。采用相同的原料、不同的合成方法可以合成出不同形貌与结构的稀土氧化物,进而使稀土氧化物表现出不同的物理化学性质,所对应的抗菌能力也就有所差异。谢昌健^[25]使用沉淀法和水热法分别合成了八面体结构的纳米 CeO_2 和棒状结构的纳米 CeO_2 ,实验发现,棒状结构的纳米 CeO_2 对枯草芽孢杆菌和金黄色葡萄球菌具有良好的抗菌效果,而八面体结构的纳米 CeO_2 则无抗菌效果。

1.3 稀土离子和稀土氧化物的抗菌机理研究

以不同形式存在的稀土元素,其抗菌机理也不相同。以下主要从稀土离子和纳米稀土氧化物两个方面来阐述抗菌机理。

1.3.1 稀土离子的抗菌机理研究

细菌主要由细胞壁、细胞膜、细胞质与核质四大基本结构组成,每个部分与稀土离子的作用方式不同,稀土离子的抗菌性能主要从两个方面实现:

一是稀土离子与细胞壁和细胞膜发生相互作用,改变细胞结构,影响细菌的生理活动甚至导致细菌死亡。肽聚糖是革兰氏阴性菌细胞壁的主要组成成分之一,稀土离子可与肽聚糖中的碳基和羧基发生作用^[26]。研究结果表明^[27],在低浓度稀土离子时,肽聚糖构象部分改变,细胞壁由密实变得松弛并产生缝隙,胞外营养物质可以更好地通过细胞壁,促进细胞生长;在高浓度稀土离子时,肽聚糖构象彻底改变,缝隙过大形成通道,胞内容物流失,同时胞外大量稀土离子进入胞内,与胞内的 DNA、蛋白质和酶等发生反应,抑制细菌正常生理活动,致使细菌死

亡。细胞膜上有许多 Ca^{2+} 受体蛋白,由于稀土离子与 Ca^{2+} 在性质和结构方面相似,因此稀土离子可取代受体蛋白结合位点的 Ca^{2+} ,但稀土离子不能完成 Ca^{2+} 在细菌生命活动中所发挥的功能,从而致使细菌死亡。LIU 等^[28]利用原子力显微镜和扫描电子显微镜探究了 La^{3+} 对大肠杆菌的影响,研究发现, La^{3+} 破坏了细胞膜结构,增强了细胞通透性,溶菌酶透过细胞膜直接杀死大肠杆菌,这是因为 La^{3+} 和 Ca^{2+} 有着极其相近的离子半径和配位特性, La^{3+} 侵占了受体蛋白结合位点的 Ca^{2+} ;同时通过 ICP 测试细胞上清液,发现上清液中含有大量的 Ca^{2+} ,进一步说明 Ca^{2+} 被 La^{3+} 大量取代致使细菌死亡。

二是稀土离子可与细菌胞内的 DNA、蛋白质和酶等发生作用,干扰细菌的正常生理活动,破坏基因的遗传和表达,致使细菌死亡。稀土离子可使 DNA 双螺旋结构变得紧密,碱基对自由移动困难,抑制 DNA 的复制与转录,阻碍细菌的繁殖^[29-31];汪承润等^[32]研究 La^{3+} 对大肠杆菌 DNA 的作用,用含不同浓度的硝酸镧的 LB 培养基培养大肠杆菌,30 h 后提取大肠杆菌的 DNA 做琼脂糖凝胶电泳实验,研究发现高浓度 La^{3+} 组大肠杆菌的电泳带荧光减弱或滞留于点样孔而不能泳出,说明 DNA 可能出现交联紧密现象,从而影响细菌的增殖生长。稀土离子可与许多酶(合成酶、氧化酶、还原酶、转移酶、裂解酶和水解酶等)生成配合物,对酶活性有不同程度的相互作用。王燕等^[33]研究了 La^{3+} 、 Ce^{3+} 和 Nd^{3+} 对谷氨酸棒杆菌中谷氨酸脱氢酶(GDH)的影响,结果表明,当 La^{3+} 、 Ce^{3+} 和 Nd^{3+} 分别在 $0\sim 1.68\times 10^{-2}$ mmol/L、 $0\sim 0.238\times 10^{-2}$ mmol/L、 $0\sim 0.358\times 10^{-2}$ mmol/L 低浓度时对菌内谷氨酸脱氢酶的酶活性有一定提高;而高浓度的 La^{3+} 、 Ce^{3+} 和 Nd^{3+} 则都会抑制菌内该酶的酶活性,呈现出“低促高抑”的现象。

1.3.2 稀土氧化物的抗菌机理研究

稀土氧化物的抗菌机理大多是光催化作用。当给予纳米稀土氧化物一个能量高于其自身吸收阈值的光照时,价带电子吸收能量后发生电子跃迁到导带上,并在价带上留下相应的空穴,在材料表面即形成了光生电子空穴对,光生电子空穴对与环境中的空气和水分发生反应,产生大量具有强氧化性的活性氧(ROS)·OH 和 $\cdot\text{O}_2^-$,细胞正常的生命活动需要微量的 ROS 参与,但过量的 ROS 会破坏细胞结构^[34-35]。旷雅舒^[36]将纳米 CeO_2 分别分散于 PBS 缓冲液和生理盐水介质来培养大肠杆菌,研究发现,

在 PBS 中因大肠杆菌与 CeO_2 间存在静电斥力,大肠杆菌与 CeO_2 间几乎未直接接触,胞内 ROS 含量未发生明显变化,细胞膜结构也未改变;但在生理盐水中大肠杆菌与 CeO_2 充分接触,胞内的 ROS 含量显著上升,细胞膜的稳定性显著下降,大肠杆菌结构被破坏,导致其死亡。

2 稀土-有机复合抗菌剂

2.1 稀土配合物的抗菌性能

稀土具有特殊的电子层结构,配位活性高,与 O 和 N 有较强的配位能力,可形成具有抗菌功能的稀土-有机配合物,在抗菌药物领域得到了广泛应用。

抗菌材料的抗菌性能表征通常使用抑菌圈法,抑菌圈法(如图 1 所示)是将适量的稀释至一定浓度的细菌液均匀涂布在固体平板培养基上,后取适量待测抗菌材料置于培养基中央,在适宜温度和湿度下培养一定时间,通过抗菌材料的扩散来抑制其周围细菌的生长而形成一个空白的无菌圈。故可根据抑菌圈的大小来推断抗菌材料的抗菌能力,抑菌圈直径越大,抗菌材料的抗菌能力越强。按照抗菌实验规范和标准,抑菌圈小于 10 mm、抑菌圈在 10~20 mm 和抑菌圈大于 20 mm 分别对应弱抑菌作用、中等抑菌作用和强抑菌作用。抑菌圈法因其操作简单、成本低廉、效果直观,成为应用最广泛的

抑菌实验。

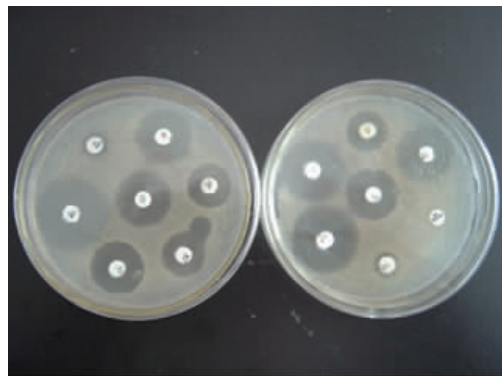


图 1 抑菌圈法实验^[37]

Fig. 1 Inhibition zone experiment^[37]

李欣等^[37]研究了水杨醛缩甘氨酸席夫碱稀土三元配合物对大肠杆菌的抗菌能力,比较了镧系稀土配合物、镧系稀土离子($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$ 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Nd^{3+} 、 La^{3+} 、 Y^{3+} 和 Gd^{3+})和配体(水杨醛缩甘氨酸席夫碱和 2,2-联吡啶)的抗菌能力,结果表明,在相同浓度(0.012 mol/L)下,镧系稀土离子和配体的抑菌圈直径都小于 10 mm,属于弱抑菌效果,而所有镧系稀土配合物的抑菌圈直径都在 18~24 mm,属于强抑菌效果,稀土配合物的抗菌能力强于单独配体的抗菌效果。表 2 列举了一些具有抗菌能力的稀土配合物。

表 2 一些稀土配合物的抗菌能力

Table 2 Antibacterial ability of some rare earth complexes

Rare earth complex	Concentrations	Rare earth complex E. coli inhibition zone diameter	Ligand E. coli inhibition zone diameter	Rare earth ions E. coli inhibition zone diameter
Eu-p-chlorophenoxyacetic acid-8-hydroxyquinoline ^[38]	5 mg/mL	13 mm	p-chlorophenoxyacetic acid 10 mm 8-hydroxyquinoline 7 mm	—
Yb-p-chlorophenoxyacetic acid-8-hydroxyquinoline ^[38]	10 mg/mL	16 mm	p-chlorophenoxyacetic acid 12 mm Hydroxyquinoline 8 mm	—
La-2,3-pyridinedicarboxylic acid ^[39]	5 mmol/L	17 mm	2,3-pyridinedicarboxylic acid 0 mm	La^{3+} 7 mm
Y-2,3-pyridinedicarboxylic acid ^[39]	5 mmol/L	14 mm	2,3-pyridinedicarboxylic acid 0 mm	Y^{3+} 6 mm
Re-salicylate sodium ^[40] ($\text{Re}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$ 、 Er^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Nd^{3+} 、 La^{3+} 、 Y^{3+} 、 Pr^{3+} and Ce^{3+})	0.002 mol/L	10—12 mm	Salicylate sodium 0 mm	Re^{3+} (Eu^{3+} 、 Er^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Nd^{3+} 、 La^{3+} 、 Y^{3+} 、 Pr^{3+} and Ce^{3+}) 0 mm
Re-salicylate sodium-phenanthroline ^[40] ($\text{Re}^{3+} = \text{Sm}^{3+}$ 、 Nd^{3+} 、 La^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Pr^{3+} and Dy^{3+})	0.008 mol/L	15.5—20.3 mm	Salicylate sodium 0 mm Phenanthroline 14.3 mm	Re^{3+} (Sm^{3+} 、 Nd^{3+} 、 La^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Pr^{3+} and Dy^{3+}) 0 mm

除了人工合成的一些具有抗菌能力的有机配体外,还可以从天然动植物中提取出天然抗菌有机配体^[41],如壳聚糖、甲壳素、芥末、桂皮油等,天然抗菌有机配体有安全环保、来源广泛、成本低廉等优点,但其抗菌作用较弱,且热稳定性差,采用稀土与天然抗菌有机配体复合的方法,可制备出高效稳定的绿

色抗菌材料。杨自芳^[42]以天然高分子抗菌剂壳聚糖和稀土硝酸盐($\text{RE}^{3+} = \text{La}^{3+}$ 、 Ce^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Y^{3+} 、 Er^{3+} 和 Gd^{3+})为原料,以稀醋酸为反应介质,制备出多种新型稀土-壳聚糖配合物,抗菌实验的结果表明,所有稀土元素合成的稀土-壳聚糖配合物对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌都有优异的抗菌性能,

最小抑菌浓度(MIC)为 200~300 $\mu\text{g/mL}$,且抗菌效果明显优于单独的壳聚糖、稀土硝酸盐。

2.2 稀土配合物的抗菌机理研究

稀土配合物的抗菌机理主要有两个方面。一方面是稀土离子和配体之间发生螯合作用,稀土离子的正电荷部分转移到配体上去,使螯合环上的电子产生离域效应,减弱了稀土离子的极性,增强了稀土配合物的亲油性,使得稀土配合物不仅可破坏细胞壁和细胞膜中的脂质、磷脂等亲油性物质,还可穿透细胞壁和细胞膜的类型层进入胞内,与胞内核糖体反应,干扰蛋白质的合成,影响胞内的新陈代谢,抑制细菌的生长^[43]。另一方面是因为稀土配合物通过破坏了细菌的呼吸作用,从而影响了细菌的 ATP 制造过程,致使细菌死亡^[44]。

此外,稀土与具有抗菌能力的配体产生了协同抗菌作用,它们相对于单独配体或稀土离子表现出更好的抗菌能力^[45]。从表 2 可以看出,稀土配合物相对于单独使用配体和稀土离子,稀土配合物抗菌能力得到显著提升。

3 稀土-无机复合抗菌剂

稀土以合适的比例掺杂进入无机抗菌剂,可制备出稀土-无机复合抗菌剂,利用稀土与无机抗菌剂产生的协同抗菌作用,可增强材料抗菌能力。稀土-无机复合抗菌剂主要可分为稀土-金属离子型抗菌

材料和稀土-金属氧化物光催化型抗菌材料。

3.1 稀土-金属离子型抗菌材料

3.1.1 稀土-金属离子型抗菌材料的抗菌性能

稀土-金属离子型抗菌材料是将稀土离子和抗菌金属离子(Ag^+ 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+})通过离子交换、吸附和沉淀等方法负载到无机载体表面或结构中,从而制得复合抗菌材料。 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 以及稀土离子都具有一定的抗菌能力,将这些金属离子负载到比表面积大、化学性质稳定、阳离子交换能力强的载体中,可提高金属离子缓释的持久性,延长抗菌剂的使用寿命,并且可以增强抗菌剂的耐热性。常见的载体有活性炭、沸石、蒙脱石和白炭黑等无机材料。

包芮于等^[46]以葡萄糖为原料,采用水热法合成了纳米碳微球载体,将其投入至硝酸银与稀土硝酸盐的混合溶液中进行离子交换反应,使银离子与稀土离子共吸附在碳微球上,分别制得载银碳微球与载银-稀土元素碳微球,其对白葡萄球菌、大肠杆菌和枯草芽孢杆菌的抗菌能力如表 3 所示。从表 3 的抑菌圈实验结果可以看出,碳微球不具备抗菌能力,载银-稀土元素碳微球对白葡萄球菌、大肠杆菌和枯草芽孢杆菌的抗菌能力相较于载银碳微球得到明显提升,银离子和稀土离子本身都具有一定抗菌能力,稀土-载银碳微球中的稀土离子与银离子产生了协同抗菌作用,显著增强了抗菌材料的抗菌性能。

表 3 载银-稀土元素碳微球对白葡萄球菌、大肠杆菌和枯草芽孢杆菌的抗菌能力^[46]

Table 3 Antibacterial activity of silver-carrying rare earth element carbon microspheres against staphylococcus albicans, escherichia coli and bacillus subtilis^[46] /mm

Materials	Inhibitory zone diameter <i>Escherichia coli</i>	Inhibitory zone diameter <i>Staphylococcus albus</i>	Inhibitory zone diameter <i>Bacillus subtilis</i>
Carbon microspheres	0	0	0
Ag/Carbon microspheres	12.0	11.0	12.5
Ag/La/Carbon microspheres	14.5	13.5	14.0
Ag/Ce/Carbon microspheres	18.0	17.0	18.5
Ag/Pr/Carbon microspheres	16.0	13.5	16.0
Ag/Nd/Carbon microspheres	17.5	15.5	16.0
Ag/Sm/Carbon microspheres	14.0	12.5	12.5

唐晓宁等^[47]先采用溶胶-凝胶法制得白炭黑载体,再将白炭黑投入 ZnSO_4 与 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中, Zn^{2+} 和 Ce^{3+} 共吸附在白炭黑上从而制得载锌-铈抗菌白炭黑。探究了原料中 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 浓度对载锌-铈抗菌白炭黑抗菌率的影响,发现未添加 Ce^{3+} 的载锌白炭黑的抗菌率只有 32%;随着 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 浓度的增大,载锌-铈抗菌白炭黑抗菌能力逐渐增强;当 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 浓度为 0.005 mol/L 时,抗菌率达到最高

为 78%,此时, Zn^{2+} 和 Ce^{3+} 共负载的抗菌白炭黑的抗菌能力达到最强, Zn^{2+} 和 Ce^{3+} 产生了协同抗菌作用。

稀土离子与常见抗菌金属离子协同作用是提高抗菌能力的一种有效途径,二者联合作用的效果明显优于单个物质作用,并且高于各个成分单独作用时的总和,在充分发挥协同抗菌作用的同时也提高了抗菌广谱性,从而达到更好的抗菌效果。

3.1.2 稀土-金属离子型抗菌材料的抗菌机理

Ag^+ 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 等是常用的具有抗菌能力的金属离子,其中 Ag^+ 抗菌能力最强,但 Ag^+ 价格昂贵且容易被氧化成黑色的 Ag_2O 或还原成黑色的 Ag ; Cu^{2+} 自身带有颜色,导致其使用范围受限; Zn^{2+} 的抗菌能力远远弱于 Ag^+ 和 Cu^{2+} 。这些金属离子易与带负电的细菌发生静电吸引,并与细菌表面的一SH基团结合,使得蛋白质变性,酶失活,破坏细菌的细胞壁和细胞膜导致细菌死亡(银离子和巯基结合如图2所示)。稀土离子本身具有一定的抗菌能力,将稀土离子掺杂到这些金属离子型无机抗菌材料中可产生协同抗菌作用,相对于单独使用稀土或金属离子抗菌能力得到显著提升,同时 Ag^+ 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 等金属离子的用量也可以大大减小,降低抗菌材料的成本。

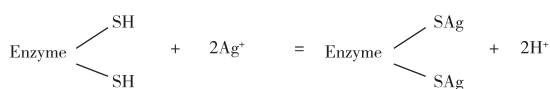


图2 银离子和巯基结合示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the combination of silver ions and sulfhydryl groups

3.2 稀土-金属氧化物光催化抗菌材料

3.2.1 稀土-氧化物光催化抗菌材料的抗菌性能

稀土-金属氧化物是将稀土定向掺杂到半导体纳米氧化物中制备的光催化抗菌材料。以 ZnO 、 TiO_2 和 CuO 等为代表的半导体材料,具有良好的光催化性能和抗菌能力,可广泛应用于包装、织物和造纸等领域。但是这些半导体禁带宽度较大,主要集中在紫外光波段,响应光的波长范围较小,光利用率

低。稀土-金属氧化物光催化抗菌材料是将稀土定向掺杂到纳米氧化物半导体中,稀土掺杂一方面可缩小半导体的禁带宽度,扩大响应光范围;另一方面将稀土离子掺杂到半导体晶格中,可抑制电子与电子空穴复合,增大晶格缺陷,增强活性氧(ROS)·OH和· O^{2-} 生成能力,这些都提高了材料的光催化抗菌活性。

赵苏等^[48]将一定比例的 LaCl_3 和纳米 ZnO 置于水溶液中超声分散搅拌,过滤烘干后在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧4h,采用固相法研磨制备得到 La-ZnO 纳米复合抗菌粉体,通过 SEM 与 XPS 分析发现, La^{3+} 主要负载于纳米 ZnO 的表面;抑菌圈实验结果表明, La-ZnO 纳米复合抗菌粉体对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的杀菌率都大于90%,且抗菌能力优于单独使用 LaCl_3 或纳米 ZnO 。通过机械外力让稀土以固相形式掺杂进入金属氧化物的方法,操作虽然简单,但掺杂分布不均、且纯度低,导致抗菌材料的抗菌能力的稳定性和耐久性都较差。

此外,还可以通过液相反应将稀土掺杂到金属氧化物中,液相法的主要优点是反应易于控制,可精确控制组分含量实现分子原子水平的均匀混合。SHARMA 等^[49]通过水热合成法制备掺钇氧化锌纳米花状粉体(YZO),研究了钇掺杂量对 YZO 纳米粉体抗菌活性的影响,如图3所示,相比于未掺杂钇的氧化锌纳米粉体, YZO 纳米粉体的抗菌能力得到一定增强,当钇掺杂量为2%时, YZO 纳米粉体对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌抗菌能力最强。水热法制备的稀土掺杂抗菌材料结晶度高、形貌和粒度可控,且掺杂较为均匀,抗菌能力较为稳定持久,但反应过程和实验装置较复杂。

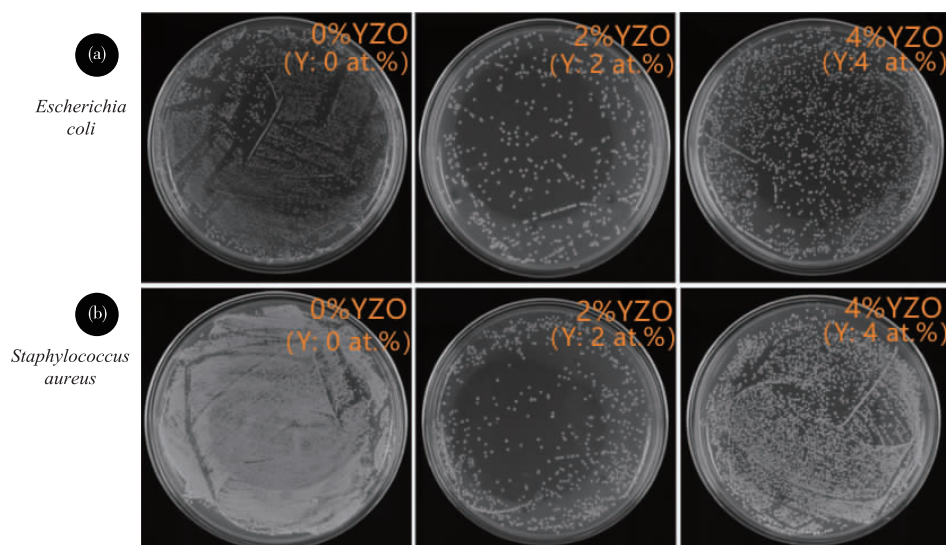


图3 氧化锌中不同 YZO 掺杂量对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌效果^[49]

Fig. 3 Antibacterial effects of different YZO doping amounts in zinc oxide on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*^[49]

3.2.2 稀土-金属氧化物光催化抗菌材料的抗菌机理

当光照能量大于半导体材料带隙能级时,半导体原有的束缚态电子-空穴对变为激发态电子、空穴并向晶体表面扩散,即产生电子-空穴对,电子-空穴对环境中的空气和水发生反应,生成活性氧(ROS)·OH和·O²⁻,活性氧与细胞壁、细胞膜或细胞内容物发生生化反应,最终导致细菌死亡。但产生的产生电子-空穴对因静电作用易再复合,减弱光催化抗菌能力,将稀土掺杂进入半导体材料中,可有效地阻止电子和空穴的复合,增强光催化抗菌能力。王丽娟^[50]采用溶胶-凝胶法分别制备了纳米级的TiO₂、Ag掺杂TiO₂和Ag/La共掺杂TiO₂抗菌剂,通过不同时间细菌OD600值所绘制的生长曲线来反映3种抗菌剂的抗菌能力,研究实验发现,Ag/La共掺杂TiO₂相较于Ag掺杂TiO₂和未进行掺杂TiO₂的抗菌能力得到一定的增强,推测La³⁺的掺杂可使其成为光生电子空穴对的捕获陷阱,即光生电子与La³⁺因静电吸引而聚集,光生电子迁移到Ag/La共掺杂TiO₂材料的表面,降低电子与空穴复合机率,增强材料的光催化抗菌能力,并且Ag、La和TiO₂三者产生协同抗菌作用,加强了抗菌广谱性。

另一方面这些半导体禁带宽度较大,主要集中在紫外光波段,响应光的波长范围较小,光利用率较低。将稀土定向掺杂到纳米半导体中后,由于稀土有着特殊电子层结构,可改变半导体的禁带能级结构,缩小半导体的禁带宽度,扩大响应光范围,增强半导体的光催化抗菌能力。SUWANBOON等^[51]在转速为400 rad/min,研磨时间为15 h,La³⁺掺杂量为3%的最佳条件下,采用行星式球磨机固相法制备了La-ZnO纳米粉体,研磨过程中产生大量晶格缺陷,La³⁺置换Zn²⁺掺杂进入ZnO晶格中,所制备La-ZnO纳米粉体的禁带宽度为3.09 eV,相较于ZnO的禁带宽度3.37 eV明显降低,响应光波长范围变大,光催化抗菌性能显著提高,对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌有良好的抗菌性能。

3.3 稀土-无机复合抗菌材料的工业应用

稀土离子及其化合物本身有一定的抗菌能力,将稀土以合适的比例掺杂到光催化型金属氧化物或者金属离子无机抗菌剂中,可产生协同抗菌效应,制备的稀土-无机复合抗菌材料的抗菌能力得到显著提高。稀土-无机复合抗菌材料已在抗菌塑料、抗菌陶瓷和抗菌织物等多个领域得到广泛应用,展现出

良好的开发应用前景。

随着生活水平的不断提高,人们对抗菌功能产品的需求也越来越多,例如,日用品、家电、玩具、汽车等用品都离不开塑料,制品表面容易产生细菌交叉感染、传播疾病,由于塑料制品是人们经常接触的生活用品,因此特别关注塑料制品的抗菌性能。可将复合抗菌材料添加至塑料中,抑制塑料表面的细菌生长或直接使细菌死亡,使塑料制品具有卫生自洁功能,免去清洗保洁等繁杂劳动。魏彩^[52]以CeO₂和La₂O₃两种稀土氧化物为抗菌剂,以线性低密度聚乙烯为载体树脂,采用增容分散、双螺杆挤出切拉技术制得稀土抗菌母粒,以一定比例掺杂含载银磷酸氢锆的抗菌母粒,最后吹塑成型制得抗菌聚乙烯保鲜薄膜。加入稀土母粒后,薄膜的抗菌能力得到显著提升,对大肠杆菌与金黄色葡萄球菌抗菌率都大于99%,同时薄膜的拉伸强度与保鲜能力也得到提高。

陶瓷制品如水池、马桶、地砖等与日常生活息息相关,而这些物品常处于潮湿环境中,极易滋生细菌,可将复合抗菌材料掺杂到陶瓷釉料中,在陶瓷上釉烧制后得到抗菌陶瓷。王昱征^[53]采用溶胶-凝胶法分别制备Zn/Ce、Zn/Y共掺杂TiO₂纳米抗菌复合材料,将该材料涂覆在陶瓷表面,600℃煅烧后制得抗菌陶瓷,该抗菌陶瓷对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和白色念珠菌抗菌率都大于99%。

在人体汗水和油脂的浸渍下,织物极易成为细菌的温床,细菌代谢分泌物对人体皮肤产生刺激并释放气味,使织物变色、变形与发霉,危害人类健康。唐玲俊^[54]将载银沸石、稀土和尼龙按照不同比例,通过熔融纺丝制得Ag-RE复合抗菌纤维,当稀土添加量在3%时,相较于单独载银沸石纤维,该Ag-RE抗菌纤维对大肠杆菌、八叠球菌和枯草杆菌的抗菌能力得到极大地提升,同时该Ag-RE抗菌纤维还具有流动性好、断裂强度高的物理特性。

4 结语

稀土因其独特的理化性质,稀土离子和稀土氧化物都有一定的抗菌能力,稀土在抗菌材料的应用主要集中在稀土配合物、稀土-金属离子型复合抗菌剂和稀土-金属氧化物光催化型复合抗菌剂等方面。稀土离子具有Hormesis效应,抗菌能力有限,与常见的抗菌金属离子Ag⁺、Cu²⁺和Zn²⁺,共掺杂负载到载体上可制得稀土-金属离子型复合抗菌剂,稀土离子与金属离子产生协同抗菌作用,同时可减小

Ag^+ 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的用量,降低抗菌材料的生产成本。稀土氧化物掺杂 ZnO 、 TiO_2 和 CuO 等半导体材料,可缩小半导体禁带宽度,降低电子-空穴对复合率,增强活性氧(ROS)·OH 和 $\cdot\text{O}^{2-}$ 的产生能力,从而制备稀土-金属氧化物光催化型复合抗菌材料,显著增强了产品的抗菌能力。稀土与具有抗菌性的配体也可以产生协同抗菌作用,使稀土与有机配体形成的稀土配合物抗菌材料的抗菌能力得到显著提高。

虽然稀土在抗菌材料领域已经得到了广泛的应用,但其在以下几个方面还有待进一步地深入研究:

1) 抗菌机理。目前的抗菌机理研究主要集中于细胞水平,涉及分子水平特别是基因水平的研究较少,由于抗菌过程是动态的,因此难以从根本上解释有关现象及其机理,尤其是当稀土和其他抗菌剂产生协同抗菌作用时,有待深入研究分子水平的协同作用机制。

2) 抗菌性能。有待采用更加方便可靠的实验手段验证含稀土抗菌材料的抗菌能力,尤其是持久性和稳定性,目前仍需长时间的重复试验来测试其持久性和稳定性。此外,需要关注抗菌过程是否会使细菌产生耐药性,是否污染环境等。

3) 稀土元素的种类。目前关于含稀土抗菌材料的研究主要集中在以 La 和 Ce 为代表的轻稀土元素,而重稀土元素在抗菌材料领域的应用有待研究。

4) 稀土抗菌材料的应用。稀土-无机复合抗菌材料在塑料、陶瓷和织物中的应用都涉及到复合抗菌材料的分散性问题,若活性成分发生团聚或者被包裹于基体内部,被极大地减弱抗菌材料的抗菌能力。此外,还应该关注稀土掺杂对抗菌材料的其他性能的影响,如涂料的颜色、塑料的弹性、陶瓷的强度、织物的白度等。

参考文献:

- [1] 谢东岳,伏彩萍,唐忠阳,等.我国稀土资源现状与冶炼技术进展[J].矿产保护与利用,2021,41(1):152-160.
XIE Dongyue, FU Caiping, TANG Zhongyang, et al. Status quo of rare earth resources and smelting technology in China[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(1): 152-160.
- [2] CHAO Z, LING D S, YA W Z, et al. Rare earth upconversion nanophosphors: Synthesis, functionalization and application as biolabels and energy transfer donors[J]. Journal of Rare Earths, 2010, 28(6): 807-819.
- [3] IVO P, PAULA P, MARCELO A, et al. Rare earth doped silver tungstate for photoluminescent applications[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 771(6): 433-447.
- [4] KURU M, SAHIN O, OZARSLAN S, et al. Fabrication and mechanical characterization of rare earth permanent magnet SmCo_5 films[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 694(2): 726-732.
- [5] WEI Y, FU Z, ZHAO H, et al. Preparation of PVA fluorescent gel and luminescence of europium sensitized by terbium(III)[J]. Polymers, 2020, 12(4): 1-13.
- [6] 刘晓璐,赵子希,桂子郁,等.微生物技术在稀土资源利用中的研究进展[J].工程科学学报,2020,42(1): 60-69.
LIU Xiaolu, ZHAO Zixi, GUI Ziyu, et al. Research progress of microbial technology in the utilization of rare earth resources[J]. Chinese Journal of Engineering, 2020, 42(1): 60-69.
- [7] JU E Z, ZHU H W, QI X W, et al. Anthropogenic Rare Earth Elements: Gadolinium in a small catchment in Guizhou province, southwest China[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2019, 16(20): 1-13.
- [8] HUANG P J, LIN J, CAO J, et al. Ultrasensitive DNAzyme beacon for lanthanides and metal speciation[J]. Analytical Chemistry, 2014, 86(3): 1816-1821.
- [9] 邢志华,程美池.稀土盐及配合物药理活性概述[J].中国稀土学报,2019,37(3): 273-283.
XING Zhihua, CHENG Meichi. Overview of pharmacological activities of rare earth salts and complexes[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2019, 37(3): 273-283.
- [10] 张楠,张彬,唐晓宁,等.含稀土铈载铜无机抗菌材料的制备与研究[J].硅酸盐通报,2015,34(10): 3022-3027.
ZHANG Nan, ZHANG Bin, TANG Xiaoning, et al. Preparation and study of inorganic antimicrobial materials containing rare earth cerium and copper[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2015, 34(10): 3022-3027.
- [11] 米新宇,刘雅琼,袁兰,等.稀土元素镝对大肠杆菌生长效应研究[J].实验技术与管理,2016,33(10): 64-67.
MI Xinyu, LIU Yaqiong, YUAN Lan et al. Effects of dysprosium on the growth of *Escherichia coli* [J]. Experimental Technology and Management, 2016, 33(10): 64-67.
- [12] 王雅波,刘占英,张冬艳,等.稀土离子对微生物Hormesis效应机制的研究进展[J].中国稀土学报,2019,37(4): 402-408.
WANG Yabo, LIU Zhanying, ZHANG Dongyan, et al.

- Research progress of the Hormesis effect mechanism of rare earth ions on microorganism[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2019, 37(4): 402-408.
- [13] 高熙, 刘雅琼, 燕晶晶, 等. 镧-大肠杆菌毒物兴奋效应机制探索[J]. 中国稀土学报, 2019, 37(3): 371-380.
GAO Xi, LIU Yaqiong, YAN Jingjing, et al. A preliminary study on mechanism of hormesis in lanthanum-*Escherichia coli*[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2019, 37(3): 371-380.
- [14] 赵勇, 薛文斌, 刘宏芳. 稀土铈对铝合金 LY12CZ 微生物腐蚀行为的影响[J]. 物理化学学报, 2011, 11(27): 2618-2624.
ZHAO Yong, XUE Wenbin, LIU Hongfang. Effect of rare earth cerium on microbial corrosion behavior of aluminum alloy LY12CZ [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2011, 11(27): 2618-2624.
- [15] 霍光华, 张冬艳, 张通. 稀土离子(Nd^{3+})对金黄色葡萄球菌细胞壁结构的影响[J]. 分子细胞生物学报, 2007, 40(6): 437-442.
HUO Guanghua, ZHANG Dongyan, ZHANG Tong. Effect of rare earth ions(Nd^{3+}) on cell wall structure of *Staphylococcus aureus* [J]. Journal of Molecular Cell Biology, 2007, 40(6): 437-442.
- [16] D'AQUINO L, MORGANA M, CARBONI M A, et al. Effect of some rare earth elements on the growth and lanthanide accumulation in different trichoderma strains [J]. Soil Biology and Biochemistry, 2019, 41(12): 2406-2413.
- [17] SELVAM A, EMMANUEL C, ANANDKUMAR B, et al. Studies on the distribution of bacterial isolates in rare earth environment [J]. Journal of Environmental Biology, 2012, 33(1): 143-148.
- [18] 柴瑞娟, 黄彬, 王玉良. 镧和铈对蜡状芽孢杆菌抗性、生长及胞内核酸的影响[J]. 微生物学通报, 2013, 40(12): 2246-2253.
CHAI Ruijuan, HUANG Bin, WANG Yuliang. Effects of lanthanum and cerium on resistance, growth and intracellular nucleic acid of *Bacillus cereus* [J]. Microbiology China, 2013, 40(12): 2246-2253.
- [19] 宋香, 王燕, 段作营, 等. 稀土元素对谷氨酸棒杆菌生长及酶活性的影响[J]. 无锡轻工大学学报, 2004, 23(3): 89-91.
SONG Xiang, WANG Yan, DUAN Zuoying, et al. Effects of rare earth elements on growth and enzyme activity of *Corynebacterium glutamate* [J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2004, 23(3): 89-91.
- [20] 刘庆都, 章健, 承河元, 等. 镧对三种植物病原真菌生长的影响[J]. 稀土, 2000, 21(3): 46-49.
LIU Qingdu, ZHANG Jian, CHENG Heyuan, et al. Effects of lanthanum on the growth of three plant pathogenic fungi [J]. Chinese Rare Earths, 2000, 21(3): 46-49.
- [21] 邢岩, 叶丽艳, 成婧, 等. La_2O_3 纳米纤维的制备及抗菌性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2020, 49(2): 676-681.
XING Yan, YE Liyan, CHENG Jing, et al. Preparation and antibacterial properties of La_2O_3 nanofibers [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2020, 49(2): 676-681.
- [22] RAVISHANKAR N, RAMAKRISHNAPPA T, NAGARAJU G, et al. Synthesis and characterization of CeO_2 nanoparticles via solution combustion method for photocatalytic and antibacterial activity studies [J]. Chemistry Open, 2015, 4(2): 146-154.
- [23] GOH Y, ALSHEMARY A Z, AKRAM M, et al. Invitro characterization of antibacterial bioactive glass containing ceria [J]. Ceramics International, 2014, 40(1): 729-737.
- [24] BALUSAMY B, KANDHASAMY Y G, SENTHAMIZHAN A, et al. Characterization and bacterial toxicity of lanthanum oxide bulk and nanoparticles [J]. Journal of Rare Earths, 2012, 30(12): 1298-1302.
- [25] 谢昌健. 纳米棒状二氧化铈与枯草芽孢杆菌的相互作用: 机制与启示[D]. 广州: 华南农业大学, 2016.
XIE Changjian. Interaction of nano-rod-like cerium dioxide with *Bacillus subtilis*: Mechanism and implications [D]. Guangzhou: South China Agricultural University, 2016.
- [26] MILINOVIC J, VALE C, BOTELHO M J, et al. Selective incorporation of rare earth elements by seaweeds from Cape Mondego, western Portuguese coast [J]. Science of the Total Environment, 2021, 795(1): 1-7.
- [27] QIN Z, JUN Z, CONG Q Z. Recent progress in the chemistry of lanthanide-ligand multiple bonds [J]. Tetrahedron Letters, 2018, 59(6): 514-520.
- [28] LIU P, LIU Y, LU Z, et al. Study on biological effect of La^{3+} on *Escherichia coli* by atomic force microscopy [J]. Journal of inorganic biochemistry, 2004, 98(1): 68-72.
- [29] MOHANAN K, ASWATHY R, NITHA L P, et al. Synthesis, spectroscopic characterization, DNA cleavage and antibacterial studies of a novel tridentate Schiff base and some lanthanide (III) complexes [J]. Journal of Rare Earths, 2014, 32(4): 379-388.
- [30] OCHI K, TANAKA Y, TOJO S. Activating the expression of bacterial cryptic genes by *rpoB* mutations

- in RNA polymerase or by rare earth elements[J]. Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, 2014,41(2):403-414.
- [31] LAN Y, JIA Q X. Mechanism of DNA cleavage catalysed by the system comprising an unsaturated tetraaza macrocycle and La(Ⅲ) and Ce(Ⅲ) ions[J]. Progress in Reaction Kinetics and Mechanism, 2014, 39(1):27-37.
- [32] 汪承润,陈华波,杨帆,等. 稀土镧离子对大肠杆菌基因组 DNA 的影响[J]. 癌变·畸变·突变, 2006,7(2): 116-118.
- WANG Chengrun, CHEN Huabo, YANG Fan, et al. Effects of lanthanide ions in rare earths on genomic DNA of *E. coli* [J]. Carcinogenesis, Teratogenesis & Mutagenesis, 2006,7(2):116-118.
- [33] 王燕,杨平平,宋香,等. 稀土元素对谷氨酸发酵产酸及其谷氨酸脱氢酶的影响[J]. 食品与发酵工业, 2004, 9(9):33-36.
- WANG Yan, YANG Pingping, SONG Xiang, et al. The effects of rare earth element (REE) on glutamic acid fermentation and glutamate dehydrogenase (GDH) of corynebacterium glutamicum S9114 [J]. Food and Fermentation Industries, 2004,9(9):33-36.
- [34] LI Y, ZHANG W, NIU J F, et al. Mechanism of photogenerated reactive oxygen species and correlation with the antibacterial properties of engineered metal-oxide nanoparticles [J]. ACS Nano, 2012, 6 (6): 5164-5173.
- [35] 宫雪,王建荣,曾俊菱,等. La_2O_3 -黄酮纳米复合材料的制备及其抗氧化与抑菌性能研究[J]. 保鲜与加工, 2015,15(6):35-38.
- GONG Xue, WANG Jianrong, ZENG Junling, et al. Preparation and antioxidation and antibacterial properties of La_2O_3 -flavone nanocomposites [J]. Storage and Process, 2015,15(6):35-38.
- [36] 旷雅舒. 纳米二氧化铈对大肠杆菌的毒性研究[D]. 广州:华南理工大学, 2011.
- KUANG Shuya. Toxicity of nano cerium dioxide to *Escherichia coli* [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2011.
- [37] 李欣,闫静,张晔. 新型稀土三元配合物抗菌性质的研究[J]. 内蒙古石油化工, 2018,44(10):28-29.
- LI Xin, YAN Jing, ZHANG Ye. Study on antibacterial properties of new rare earth ternary complexes[J]. Inner Mongolia Petrochemical Industry, 2018,44(10): 28-29.
- [38] 李小芳,伏国庆,冯小强,等. 对氯苯氧乙酸-8-羟基喹啉稀土三元配合物的合成、表征及其抑菌活性[J]. 中国酿造, 2010,12(9):67-70.
- LI Xiaofang, FU Guoqing, FENG Xiaoqiang, et al. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of p-chlorophenoxy acetic acid-8-hydroxyquinoline rare earth ternary complex[J]. China Brewing, 2010,12(9): 67-70.
- [39] 何东山. 稀土配合物的合成及其抑菌活性的研究[D]. 广州:广东工业大学, 2013.
- HE Dongshan. Synthesis and antibacterial activity of rare earth complexes [D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2013.
- [40] 杨小飞,何其庄,贺香红,等. 稀土三元配合物的低热固相合成、表征及抑菌活性研究[J]. 化学通报, 2004, 2(9):689-694.
- YANG Xiaofei, HE Qizhuang, HE Xianghong, et al. Synthesis, characterization and antibacterial activity of rare earth ternary complexes in solid state at low heat[J]. Chemistry Bulletin, 2004,2(9):689-694.
- [41] SUN X, JIN X, PAN W, et al. Syntheses of new rare earth complexes with carboxymethylated polysaccharides and evaluation of their in vitro antifungal activities [J]. Carbohydr Polymer, 2014, 113(1):194-199.
- [42] 杨自芳. 壳聚糖及其衍生物金属配合物的合成、表征和抗菌抗癌性能研究[D]. 上海:上海师范大学, 2010.
- YANG Zifang. Synthesis, characterization and antimicrobial and anticancer properties of chitosan and its derivative metal complexes[D]. Shanghai: Shanghai Normal University, 2010.
- [43] LIU J Y, REN N, ZHANG J J, et al. Preparation, thermodynamic property and antimicrobial activity of some rare-earth (Ⅲ) complexes with 3-bromo-5-iodobenzoic acid and 1, 10-phenanthroline[J]. Thermochimica Acta, 2013,570(2):51-58.
- [44] 陈自兵,李玲,方彦杰,等. 席夫碱在抗菌材料中的应用研究进展[J]. 中国资源综合利用, 2021,39(2):89-92.
- CHEN Zibing, LI Ling, FANG Yanjie, et al. Research progress in the application of Schiff base in antibacterial materials [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2021,39(2):89-92.
- [45] LIU J, REN N, ZHANG J, et al. Crystal structures, thermal properties, and biological activities of a series of lanthanide compounds with 2, 4-Dichlorobenzoic Acid and 1, 10-Phenanthroline [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(18): 6156-6163.
- [46] 包芮于,余燕敏,张琴琴,等. 银/稀土元素/碳微球抗菌剂的制备与表征[J]. 中南大学学报(自然科学版),

- 2019,50(1):38-43.
- BAO Ruiyu, YU Yanmin, ZHANG Qinqin, et al. Preparation and characterization of antibacterial agent of silver/rare earth element/carbon microspheres[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2019,50(1):38-43.
- [47] 唐晓宁,郭洋洋,郭一婧,等. 锌-铈无机抗菌材料的制备及应用研究[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(5): 1649-1656.
- TANG Xiaoning, GUO Yangyang, GUO Yijing, et al. Study on preparation and application of zinc-cerium inorganic antibacterial material[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2018,37(5):1649-1656.
- [48] 赵苏,刘爽,田中心. $\text{La}^{3+}/\text{ZnO}$ 稀土复合抗菌剂的制备及其抗菌性能[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2012,28(2):298-302.
- ZHAO Su, LIU Shuang, TIAN Zhongxin. Preparation and antibacterial properties of $\text{La}^{3+}/\text{ZnO}$ rare earth compound antibacterial agent[J]. Journal of Shenyang Jianzhu University (Natural Science), 2012, 28(2): 298-302.
- [49] SHARMA K, SUDHEER PAMIDIMARRI N, KIM D Y, et al. Y-doped zinc oxide (YZO) nanoflowers, microstructural analysis and test their antibacterial activity[J]. Materials Science and Engineering: C, 2015,53(4):104-110.
- [50] 王丽娟. 银/稀土复合抗菌剂的制备及性能研究[D]. 郑州:河南大学, 2019.
- WANG Lijuan. Study on preparation and properties of silver/rare earth compound antibacterial agent[D]. Zhengzhou: Henan University, 2019.
- [51] SUWANBOON S, AMORNPIITOKSUK P, BANGRAK P, et al. Structural, optical and antibacterial properties of nanocrystalline $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$ compound semiconductor[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2013, 16(2):504-512.
- [52] 魏彩. 含改性载银磷酸锆以及氧化稀土的抗菌聚乙烯薄膜的研究[D]. 福州:福建师范大学, 2009.
- WEI Cai. Study on antibacterial polyethylene film containing modified silver-bearing zirconium phosphate and rare earth oxide[D]. Fuzhou: Fujian Normal University, 2009.
- [53] 王昱征. Zn 、 Zn/Ce 、 Zn/Y 及 B 掺杂 TiO_2 纳米材料的抗菌性能及抗菌陶瓷的制备[D]. 沈阳:东北大学, 2015.
- WANG Yuzheng. Antibacterial properties of Zn , Zn/Ce , Zn/Y and B doped TiO_2 nanomaterials and preparation of antimicrobial ceramics[D]. Shenyang: Northeastern University, 2015.
- [54] 唐玲俊. 载银沸石复合稀土改性尼龙抗菌纤维的研究[D]. 大连:大连工业大学, 2011.
- TANG Lingjun. Study on modification of nylon antibacterial fiber with silver-loaded zeolite and rare earth[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2011.

(编辑 金升生)