



载银香茅油微胶囊的合成及其抑菌性能

欧阳旭¹, 徐新良², 徐江洋², 周 岚¹, 张国庆¹

(1. 浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018; 2. 浙江普洛家园药业有限公司, 浙江东阳 322118)

摘 要: 为了提高香茅油的缓释和抑菌性能, 通过原位聚合法制备载银香茅油微胶囊, 利用香茅油和银粒子的协同作用增强抑菌效果。以香茅油(OC)为芯材, 用甲基丙烯酸甲酯(MMA)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)以及纳米银粒子(AgNP)作为组成壳材的原材料制备载银香茅油微胶囊, 分别采用 XRD、SEM、FTIR、TGA 对不同芯壳比样品的物相、形貌、结构、热性能等进行测试表征, 并进行缓释与抑菌性能测试。结果表明: 载银香茅油微胶囊呈蚕豆形, 有明显凹陷; 随着芯壳质量比的增加, 粒径增大, 尺寸在 2~20 μm ; 负载银粒子的微胶囊热稳定性与缓释性能优于未负载银的微胶囊; 抑菌测试表明含有香茅油的微胶囊对金黄色葡萄球菌有很好的抑菌效果, 当微胶囊负载银后效果更佳, 抑菌率高达 99.9%。该研究为天然精油在抑菌方面的应用提供了有意义的理论参考。

关键词: 香茅油; 微胶囊; 纳米银; 合成; 抑菌

中图分类号: TB339

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2021) 03-0227-07

Synthesis of citronella oil microcapsules containing nano-Ag and its antibacterial property

OUYANG Xu¹, XU Xinliang², XU Jiangyang², ZHOU Lan¹, ZHANG Guoqing¹

(1. School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. Zhejiang Apeloa Jiayuan Pharmaceutical Co., Ltd., Dongyang 322118, China)

Abstract: In order to improve the slow release and antibacterial properties of citronella oil, citronella oil microcapsules containing nano-Ag were prepared by in-situ polymerization method, and the antibacterial effect was enhanced by the synergistic effect of citronella oil and Ag particles. Citronella oil microcapsules containing nano-Ag were prepared by using citronella oil (OC) as the core material, and adopting methyl methacrylate (MMA), trimethylolpropane triacrylate (TMPTA) and nano-Ag (AgNP) particles as shell materials. The phase, morphology, structure and thermal properties of the samples with different core-shell proportions were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and Thermo gravimetric analysis (TGA). Besides, slow release and antibacterial property test was conducted. The results showed that the microcapsules presented the shape of bean with obvious pits. The particle size increased from 2 to 20 μm with the increase of core-shell ratio. The thermal stability and slow release property of the Ag-loaded microcapsules got better than those of the microcapsules without Ag. The antibacterial test showed that the microcapsules containing citronella oil had a good antibacterial effect on staphylococcus aureus. Furthermore, the Ag-loaded microcapsules showed a better antibacterial effect with a bacteriostatic rate of 99.99%. This study provides a significant theoretical guidance for the application of natural essential oil in the antibacterial aspect.

Key words: citronella oil; microcapsule; nano-Ag; synthesis; antibacterial

收稿日期: 2020-09-28 网络出版日期: 2020-11-05

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(2019C54003)

作者简介: 欧阳旭(1996-), 男, 浙江衢州人, 硕士研究生, 主要从事功能材料方面的研究。

通信作者: 张国庆, E-mail: zgq@zstu.edu.cn

0 引言

香茅油(Citronella oil, OC)是香茅叶子经蒸汽蒸馏提取而成,是香水和化妆品中的一种常见成分,因其广泛用于户外蜡烛、喷雾、乳液或其他野营和户外必需品而闻名^[1]。香茅油的功能特性有抗氧化、抗真菌、抑菌和驱虫,这些特性归因于香叶醇和香茅醛的分子作用^[2]。香茅油还对人体和食物中常见的杆菌、球菌、黑曲霉、黄曲霉、烟曲霉和青梅等有显著抑制作用^[3],并且具有绿色环保特性,因而在日化领域应用广泛。然而,香茅油易挥发,在空气中稳定性差,使其在抗菌、驱虫应用方面受到限制。

保护 OC 延缓释放的一个有效解决方案是将其微胶囊化^[4],微胶囊化可显著提高功能性成分的稳定性和持久性。因此,OC 的微胶囊化封装越来越受到重视。近年来精油产品的微胶囊包覆研究较多,Türkoğlu 等^[5]将天然柠檬烯和人工合成的氯菊酯两种不同的杀虫活性物质用凝聚法包封,并成功应用于棉织物上。Khounvilay 等^[6]用喷雾干燥技术,以羧甲基罗望子胶(CTG)为包衣材料,以不同的胶油比制备了三种不同配方的微胶囊。Šumiga 等^[7]采用明胶与羧甲基纤维素或阿拉伯胶复合凝聚,以及用聚丙烯酸改性剂原位聚合三聚氰胺甲醛预聚物,成功对香茅油进行了微胶囊化。

在包括上述方法在内的各种微胶囊化方法中,原位聚合法因其操作简单、尺寸分布均匀和稳定而成为商业微胶囊生产中最受欢迎的技术之一^[8-9]。此外,原位聚合是基于各种表面活性剂形成水包油(O/W)乳液分散液滴在连续相中形成的预聚物,单体聚合后趋向界面形成固体壳的微胶囊,这些特性使原位聚合成为一种液体芯材微胶囊化的较佳选择。在壳材选择方面,聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)是一种环境友好、具有良好的机械强度和耐腐蚀性能的聚合物^[10]。通过加入其他单体共聚方式可以进一步改善 PMMA 壳材的性质,如管羽等^[11]利用甲基丙烯酸甲酯(MMA)与丙烯酸(AA)和丙烯酸甲酯(MA)共聚作为壳材,显著提高了包覆率。因此对于易挥发油性芯材,采用交联共聚甲基丙烯酸甲酯作为包覆材料是一种较好的选择。

银粒子是一种传统且有效的抗菌材料,因其抗菌性很强且有广谱性,是当前抗菌制剂的首选材料之一^[12]。此外,纳米银(AgNP)具有良好的化学稳定性,尺寸适中,在多价结合中具有良好的构象熵特性,这使得其很容易附着到柔性聚合链上;又因其小

尺寸效应具有与聚合物壳材紧密结合的潜能^[13-14],可以在壳材上通过接触抑菌。因此,AgNP 与香茅油通过缓释抑菌协同作用,有望取得更好的抑菌效果。

本文以甲基丙烯酸甲酯(MMA)和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)共聚物以及 AgNP 为壳材,香茅油为芯材,采用原位聚合法制备了载银香茅油微胶囊,并对其性能进行表征和探讨,希望为纳米银掺杂精油微胶囊在抑菌方面的应用提供理论参考。

1 实验部分

1.1 试剂

香茅油(OC, 吉安市华新天然植物有限公司);甲基丙烯酸甲酯(MMA, 99%, 分析纯, 上海麦克林生物化学有限公司);三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA, 含稳定剂 MEHQ, 85%, 分析纯);十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, 99%, 上海麦克林生物化学有限公司);偶氮二异丁腈(AIBN, 分析纯, 天津市致远化学试剂有限公司);硝酸银(AgNO_3 , 99%, 分析纯, 常州市国宇环保科技有限公司);聚乙烯吡咯烷酮(PVP, K-30, 山东优索化工有限公司);L-抗坏血酸(99%, 分析纯, 上海麦克林生物化学有限公司)。

1.2 AgNP 的合成

称取 0.80 g 硝酸银溶于 50 mL 水中,配制成硝酸银水溶液,另称取 0.04 g L-抗坏血酸溶解于 50 mL 水中,配制成 L-抗坏血酸溶液。在硝酸银水溶液中加入 0.04 g 聚乙烯吡咯烷酮,搅拌溶解。然后向硝酸银水溶液中以一定速率滴加 L-抗坏血酸溶液并在室温下超声 30 min,当溶液呈灰绿色时表明纳米级银粒子已形成^[15],取出反应液,待用。

1.3 载银香茅油微胶囊的制备

量取一定量 AgNP 悬浮液加入含有乳化剂的水相中,活化完全之后将油相(香茅油、MMA、TMPTA、AIBN)与水相混合,在室温下以 2400 r/min 的转速搅拌 30 min,然后在氮气保护下,升温至 78 °C,转速降为 300 r/min 保持聚合反应 8 h。作为对比,未加银粒子的香茅油微胶囊以同样的方法制备。

载银香茅油微胶囊的合成过程示意图 1 所示。乳化剂水溶液和 AgNP 悬浮液活化完全后共同组成水相,与油相混合后经过强烈的搅拌作用形成稳定的水包油(O/W)乳液,然后自由基引发进行聚合反应。在胶束聚合过程中,单体聚合成大分子,

然后向界面移动,同时油水界面处于表面活性剂中的银粒子由于表面尺寸效应会物理吸附在囊壁上,

共同形成囊壁包覆香茅油。本文一系列微胶囊合成配方如表1所示,配方中油水配比为1:3。



图1 载银香茅油微胶囊的合成过程示意

表1 微胶囊的合成配方

油相 组分	芯壳质量比					
	1:2	1:1.5	1:1	1.5:1	2:1	1.5:1
香茅油/g	17.5	23.0	35.0	52.5	70.0	52.5
MMA/g	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0
TMPTA/g	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0
AgNP 悬浮液/mL	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	0

1.4 微胶囊的性能测试

用X射线粉末衍射仪(A8 Advance, 德国),在 $10^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 的范围内以扫描速度 $2(^{\circ})/\text{min}$ 对微胶囊进行测试。用扫描电子显微镜(ULTRA 55, 德国)观察微胶囊和Ag粒子的表面形貌。用傅立叶红外变换光谱仪(Nicolet 5700, 美国)对微胶囊的结构进行测试。用热重分析仪(PYRIS-1, 美国)研究微胶囊的热稳定性,在 $20\text{ mL}/\text{min}$ 的氮气气氛中以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从 30°C 加热到 600°C 。

采用平板计数法^[16]研究香茅油微胶囊以及载银香茅油微胶囊的抑菌效果。实验依据《纺织品抗菌性能的评价》(GB/T 20944.3-2008)进行,试验过程为:将 $10^7\text{ CFU}/\text{mL}$ 的金黄色葡萄球菌分别加入到含有抑菌材料(10.00 mg 香茅油微胶囊粉末或 10.00 mg 载银香茅油微胶囊粉末)和 3 mL 磷酸缓冲液(PBS)溶液的烧瓶中。在 37°C 下有氧培养 24 h ,分别吸取 $30\text{ }\mu\text{L}$ 的上述悬浮液培养在琼脂板上,并在 37°C 下培养 18 h ,然后计数菌落数。抑菌率可用式(1)计算:

$$x/\% = \frac{A-B}{A} \times 100 \quad (1)$$

其中: x 为抑菌率; A 为原菌落的细菌数; B 为试样接种培养后的细菌数。

2 结果与讨论

2.1 AgNP的形貌表征

L-抗坏血酸能很快地将银离子还原出来并生成纳米粒子,反应速度是控制AgNP大小的关键。实验中通过降低L-抗坏血酸浓度,缓慢滴加等使银粒子缓慢形核生长,得到较小粒径的银粒子。合成

的AgNP扫描电镜图如图2所示。从图2中可以看出银粒子由两类组成,小颗粒为球形,尺寸在几十纳米;大颗粒为多面体,大小在几百纳米。这种多面体的形成归因于银纳米粒子在高浓度下的团聚^[15]。

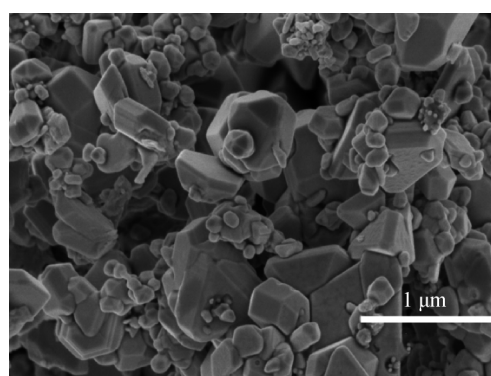


图2 AgNP的扫描电镜图

2.2 微胶囊形貌特征分析

不同芯壳质量比对应的载银香茅油微胶囊扫描电镜结果如图3所示。从图3可以看出所制备的样品均为蚕豆形,大多数微胶囊粒径较大,表面粗糙,凹坑明显。反应过程中由于TMPTA具有三个羟甲基亲水性较好,MMA与TMPTA的共聚体倾向于向油水界面移动形成囊壁,同时界面表面活性剂包裹的银粒子通过表面能作用力内嵌在囊壁上,最终形成载银聚合物壳材包覆香茅油微胶囊。

随着芯壳质量比的增加,微胶囊的粒径尺寸增大,从 $2\text{ }\mu\text{m}$ 增大到 $20\text{ }\mu\text{m}$,这是因为油相的增多,乳化过程形成的乳胶束变大,形成的粒子尺寸增加。同时可见微胶囊表面凹陷随着粒径的增大愈加明显,凹陷的形成可能是微胶囊粉体在烘干过程中壳层失水收缩造成。

2.3 微胶囊热稳定性分析

不同芯壳质量比载银香茅油微胶囊的热重分析图如图4所示,从图中曲线可以看出所有微胶囊样品均呈现出明显的两步失重过程。第一部分失重在 $140\sim 300^{\circ}\text{C}$ 范围内,来自于芯材,即香茅油的挥发;第二部分失重在 $395\sim 520^{\circ}\text{C}$ 范围内,归因于壳材共聚物P(MMA-co-TMPTA)的分解。

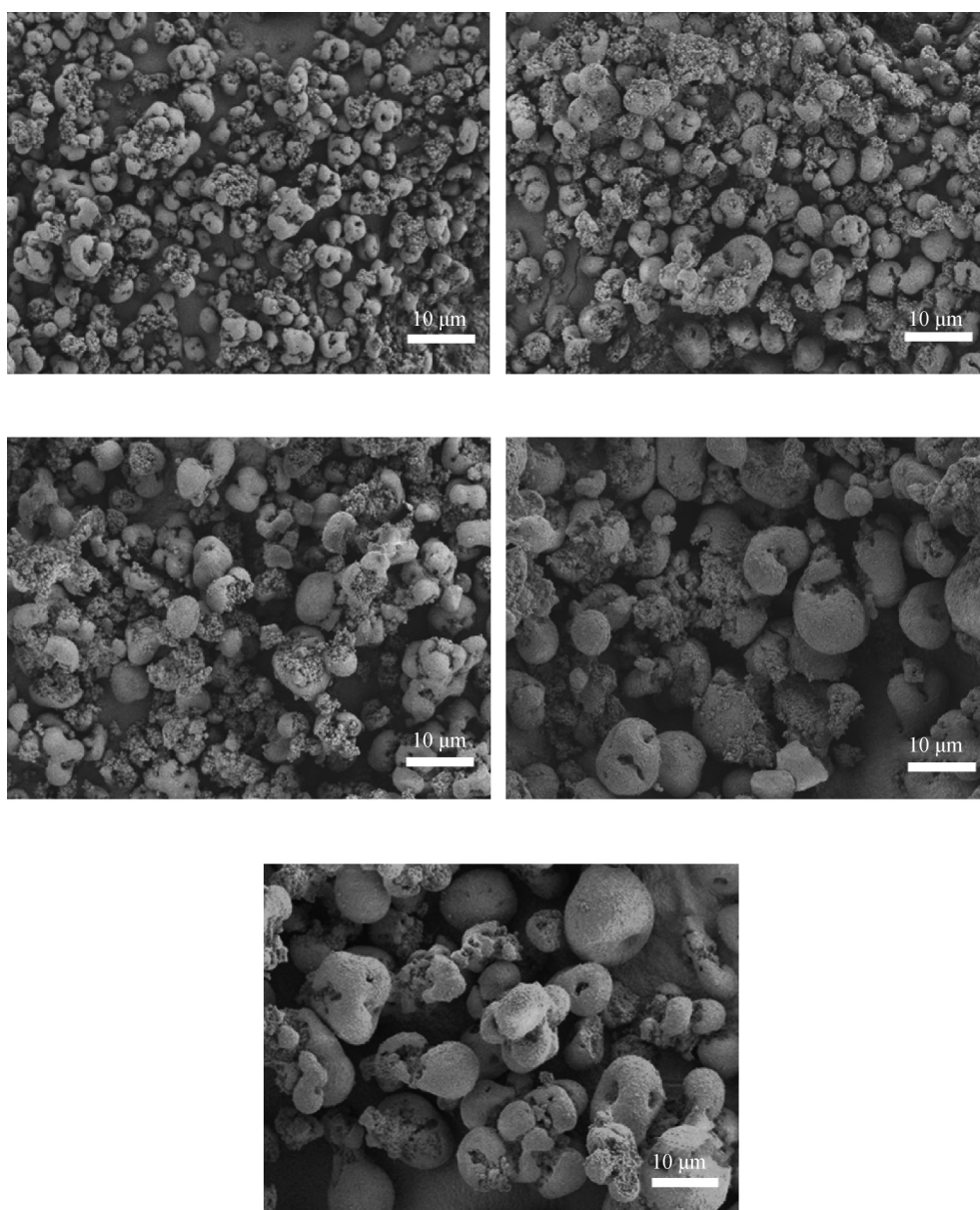
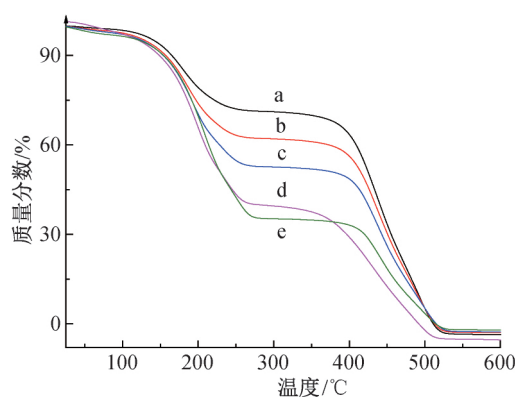


图3 不同芯壳质量比的载银香茅油微胶囊的电镜图



a. 1:2; b. 1:1.5; c. 1:1; d. 1.5:1; e. 2:1

图4 不同芯壳质量比载银香茅油微胶囊的热重分析曲线

热重分析计算结果列于表2,结果显示随着芯壳质量比的增加,微胶囊芯材含量逐步从 28.5%

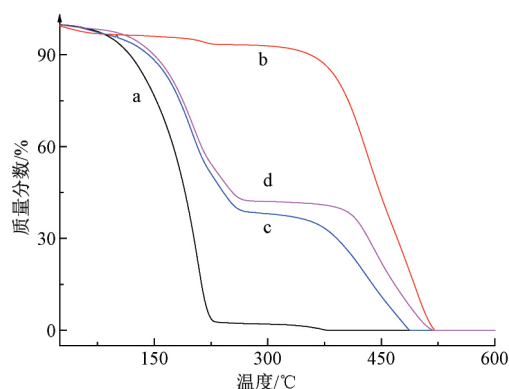
(投料芯壳质量比 1:2)提高到 63.1%(投料芯壳质量比 2:1),均与理论值接近。通过微胶囊中实际芯材含量与初始投料比计算可得到包封率,发现不同芯壳质量比下的包封率均达到 85.0% 以上,其中芯壳质量比为 1.5:1 的样品包封率最好达 95.6%。一般认为微胶囊包封率越高,其缓释效果越持久。

表2 不同芯壳质量比载银香茅油微胶囊的热重分析结果

热分析指标	芯壳质量比				
	1:2	1:1.5	1:1	1.5:1	2:1
第一阶段分解温度/°C	141	147	155	151	169
第二阶段分解温度/°C	398	400	403	405	411
芯材含量/%	28.5	37.5	46.9	57.3	63.1
包封率/%	83.3	94.4	93.8	95.6	94.1

综合 TGA 曲线和分析结果可知芯壳质量比为 1.5:1 的微胶囊具有较好的热稳定性和包封率,所以本文选用芯壳质量比为 1.5:1 的微胶囊进一步测试分析。

香茅油、P(MMA-co-TMPTA) 聚合物、香茅油微胶囊(芯壳质量比为 1.5:1)和载银香茅油微胶囊(芯壳质量比为 1.5:1)的热重分析如图 5 所示。图 5 中可以看出香茅油(曲线 a)和壳材(曲线 b)呈一步分解,香茅油在 210 °C 几乎分解完全,而 P(MMA-co-TMPTA) 聚合物 490 °C 分解完全。曲线 c 为香茅油微胶囊的热失重曲线,可以看出微胶囊呈两步分解。



a. 香茅油; b. P(MMA-co-TMPTA) 聚合物;
c. 香茅油微胶囊; d. 载银香茅油微胶囊

图 5 热重分析曲线图

与纯香茅油相比可以得知,香茅油在经过微胶囊化后,热稳定性得到了显著的提升。曲线 d 为载银香茅油微胶囊的热失重曲线,可以看出曲线 c、d 基本一致,差异在于壳材分解部分有明显的区别,曲线 d 壳材的分解温度得到延后,这是因为在聚合过程中银粒子的加入使得共聚反应程度增加,提高了壳材聚合物的热稳定性。

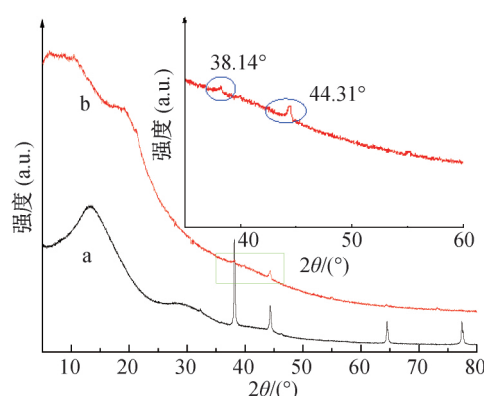
对所合成的芯壳质量比为 1.5:1 的两种香茅油微胶囊第一阶段热失重计算,结果呈现在表 3 中。纯香茅油微胶囊中香茅油含量达到 60.2%,而载银香茅油微胶囊中香茅油含量为 57.3%左右,计算结果与投料比例相符,可见该合成方法包覆率较高。同时通过第二阶段失重计算发现,香茅油微胶囊(曲线 c)壳材残留率为 38.5%,而载银香茅油微胶囊(曲线 d)壳材残留率为 42.3%,高出的 3.8%判断为所负载的银粒子含量。

表 3 样品的热失重数据

样品	第一阶段失重率/%	第二阶段失重率/%
香茅油微胶囊	60.2	38.5
载银香茅油微胶囊	57.3	42.3

2.4 AgNP 的负载分析

通过粉末 XRD 技术可确定银纳米粒子是否真正负载在微胶囊壳层,将合成的芯壳质量比为 1.5:1 的载银香茅油微胶囊和 AgNP 用于 XRD 测试,结果如图 6 所示。AgNP 在 38.14°、44.31°、64.51°、77.51°处表现出几个强的特征衍射峰,分别归属于面心立方银纳米粒子的(1 1 1)、(2 0 0)、(2 2 0)和(3 1 1)晶面。并且与 JCPDS 数据(JCPDS No.04-0783)一致。所合成载银香茅油微胶囊的 X 射线衍射图谱在 38.14°、44.31°处能观察到银的特征峰,证实了微胶囊壳材中有银的存在。

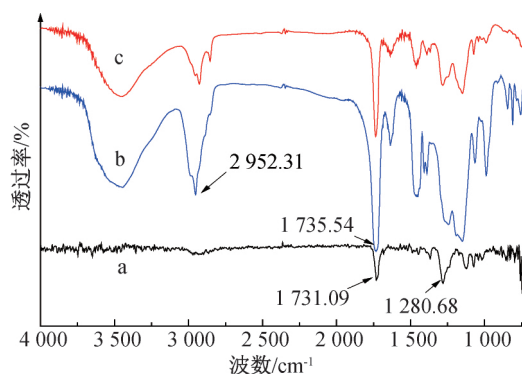


a. 银粒子; b. 载银香茅油微胶囊

图 6 XRD 粉末衍射图

2.5 化学结构分析

香茅油、P(MMA-co-TMPTA) 聚合物、载银香茅油微胶囊(芯壳质量比为 1.5:1)的红外光谱图如图 7 所示。图 7 谱线 a 中 1731.09、1280.68 cm⁻¹ 两处出现的峰分别为香茅醛中的 C=O 伸缩振动峰和多酯的 C—O—C 伸缩振动峰,均为香茅油的特征吸收峰。图 7 谱线 b 中 2952.31、1735.54 cm⁻¹ 两处的峰分别为亚甲基的不对称伸缩振动峰和酯基中的 C=O 伸缩振动峰,为壳材共聚体的特征吸收峰。图 7 中 c 为载银香茅油微胶囊的谱线,可见同时含有了壳材和香茅油的特征峰,表明了香茅油被成功包覆。



a. 香茅油; b. P(MMA-co-TMPTA) 聚合物; c. 载银香茅油微胶囊
图 7 红外吸收光谱图

2.6 缓释性能分析

缓释性能是评价缓释微胶囊的重要的一环。电子鼻可以通过传感器提供挥发性物质的响应值,并可用于监测香精在释放过程中的相对含量。在同一环境下用电子鼻对香茅油微胶囊和载银香茅油微胶囊进行了测试结果如图8所示。从雷达图8可以看出两个样品的轮廓有一定的差别,载银香茅油微胶囊释放的香气更少,这可能是因为银粒子在微胶囊壳材上的负载导致了壳材致密性的增加,缓释性能也相应变好。

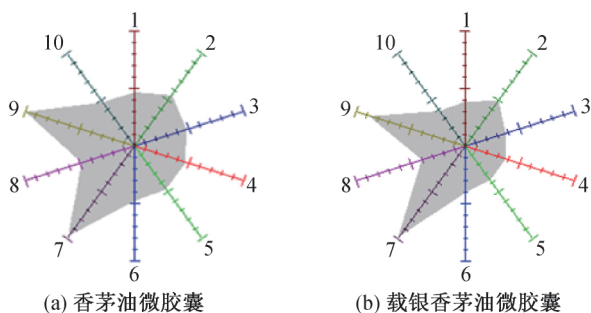


图8 香气释放雷达图

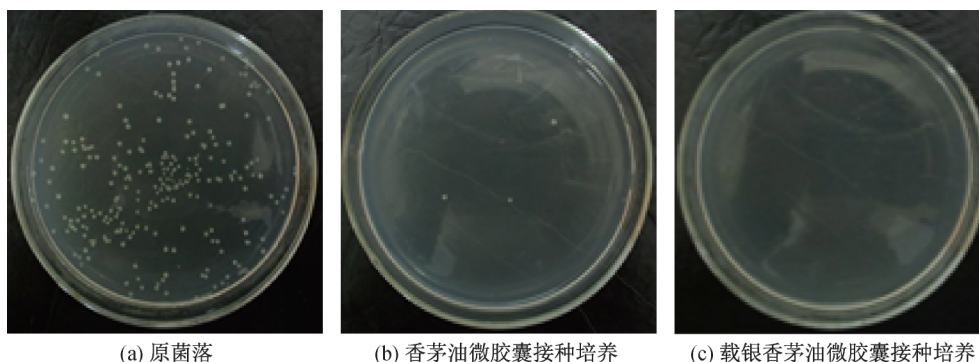


图9 菌落生长分布图

表4 香茅油微胶囊和载银香茅油微胶囊的抑菌率

样品	抑菌率/%
香茅油微胶囊	98.7
载银香茅油微胶囊	99.9

3 结论

本文采用原位聚合法,以香茅油为芯材,以甲基丙烯酸甲酯和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯共聚物和AgNP为壳材原材料,制备了一系列载银香茅油微胶囊。通过对所合成的微胶囊结构和性能表征以及抑菌实验,得出以下结论:

a) 香茅油已被成功包覆,纳米银已负载在壳材上。微胶囊呈蚕豆状,尺寸在 $2\sim 20\ \mu\text{m}$ 。当芯壳质量比为1.5:1时,载银香茅油微胶囊具有较好的热稳定性和封装率。与香茅油微胶囊相比,载银香茅油微胶囊有更好的热稳定性和缓释性。

2.7 抑菌性能分析

选取芯壳质量比为1.5:1的香茅油微胶囊和载银香茅油微胶囊进行了针对金黄色葡萄球菌抑菌实验,其实验菌落生长图以及抑菌率如图9和表4所示。微胶囊中香茅油分子通过挥发香茅油中的香茅醛与细菌接触产生作用,从而达到抑菌效果^[17]。而载银香茅油微胶囊经过银粒子处理后,负载在壳材的银粒子通过静电吸附作用与细菌产生反应,使得细菌DNA失去复制能力,细胞蛋白质失活从而达到抑菌效果^[18]。

从图9中可以看出香茅油微胶囊和载银香茅油微胶囊都具有明显的抑菌效果。而微胶囊经过AgNP负载后的抑菌效果更好,达到99.9%的抑菌率,说明在纳米银离子与香茅油的协同作用下,载银香茅油微胶囊具有更好的抑菌效果。表4通过计数法计算了两种微胶囊的抑菌率,相比国标(GB/T 20944.3—2008)70%的标准表现出优秀的抑菌效果。

b) 依据国标通过平板计数法进行的抑菌实验结果表明:香茅油的缓释与纳米银的协同作用增强了抑菌能力,抑菌率可达99.9%,而且因香茅油微胶囊的缓释性,抑菌效果持久。

本文限于实验条件,仅对典型的金黄色葡萄球菌抑菌性能进行了测试,体现香茅油与银粒子协同作用下对金黄色葡萄球菌的抑菌性能,对于其他菌种的抑菌性能还需进一步测试。

参考文献:

- [1] 陈敏杰. 三种植物精油微胶囊的制备及其性能研究[D]. 广州:华南农业大学, 2016:1-82.
- [2] Barbas L A L, Hamoy M, de Mello V J, et al. Essential oil of citronella modulates electrophysiological responses in tambaqui, *Colossoma macropomum*: A new anaesthetic for use in fish[J]. Aquaculture, 2017, 479:

- 60-68.
- [3] Kalembe D, Kunicka A. Antibacterial and antifungal properties of essential oils [J]. *Current Medicinal Chemistry*, 2003, 10(10): 813-829.
- [4] 刘万龙, 陈合兴, 何洛强, 等. 缓释香精微胶囊技术的研究进展[J]. *香料香精化妆品*, 2019(4): 82-92.
- [5] Türkoğlu G C, Sarıışık A M, Erkan G, et al. Micro- and nano-encapsulation of limonene and permethrin for mosquito repellent finishing of cotton textiles[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2020, 29(4): 321-329.
- [6] Khounvilay K, Estevinho B N, Sittikijyothin W. Citronella oil microencapsulated in carboxymethylated tamarind gum and its controlled release[J]. *Engineering Journal*, 2019, 23(5): 217-227.
- [7] umiga B, Ravnjak D, Podgornik B B. Antimicrobial paper [J]. *Coatings*, 2019, 9(8): 1-21.
- [8] 程璐璐, 杨建森, 曹向阳, 等. 原位聚合法制备微胶囊相变材料及热工性能研究[J]. *新型建筑材料*, 2019, 46(7): 89-93.
- [9] 段玉萍. 压敏型密胺树脂香精微胶囊的制备与表征[D]. 上海: 上海应用技术大学, 2015: 1-56.
- [10] 胡荣荣, 李凤艳, 张世杰, 等. 聚甲基丙烯酸甲酯/石蜡微胶囊的制备与性能[J]. *石油化工高等学校学报*, 2019, 32(3): 14-19.
- [11] 管羽, 张维, 刘金树. 单体共聚对相变微胶囊性能的影响[J]. *印染*, 2018, 44(4): 32-36.
- [12] 孙琳, 韩小琴, 丁玲. 银离子抗菌制品在临床护理中的应用现状与进展[J]. *上海护理*, 2016, 16(1): 71-74.
- [13] Shi Z L, Neoh K G, Kang E T. Surface-grafted viologen for precipitation of silver nanoparticles and their combined bactericidal activities [J]. *Langmuir*, 2004, 20(16): 6847-6852.
- [14] 李珍珠, 王富平, 罗琴, 等. 载银丝素/聚氨酯复合材料的合成及抑菌性研究[J]. *材料导报*, 2014, 28(22): 54-58.
- [15] Kavinkumar T, Varunkumar K, Ravikumar V, et al. Anticancer activity of graphene oxide-reduced graphene oxide-silver nanoparticle composites [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 505: 1125-1133.
- [16] Wu K H, Liu C I, Yang C C, et al. Preparation and characterization of aminosilane-modified silicate supported with silver for antibacterial behavior [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 125(3): 802-806.
- [17] 杨莎, 陆大洪, 秦海燕. 精油抗菌机理研究进展[J]. *安徽农业科学*, 2015, 43(36): 27-28.
- [18] 墙蕾, 倪红卫, 幸伟, 等. 银的抗菌作用机理[J]. *武汉科技大学学报(自然科学版)*, 2007, 30(2): 121-124.

(责任编辑:唐志荣)