

碳材料在抗海洋生物污损领域中的应用的研究进展

徐孝敏^{1,2}, 刘奕¹, 侯文佳¹, 李华¹

(1.中国科学院宁波材料技术与工程研究所 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室 浙江省海洋与防护技术重点实验室, 浙江 宁波 315201; 2.中国科学技术大学 纳米学院, 江苏 苏州 215123)

摘 要: 海洋生物污损一直是困扰全球海洋经济发展的重要问题之一。任何材料进入海洋环境, 其表面不可避免地会遭受蛋白、多糖、细菌、海藻、软体动物等海洋生物贴附形成生物污损, 不仅影响海上装备的正常运转和增加能源消耗, 同时极易引起微生物腐蚀。因此, 海洋抗污损新材料的开发显得极为迫切。目前碳纳米材料因具有优异的理化特性, 而在海洋防腐、耐磨等工程上大量使用, 其抑制海洋污损物贴附和生长的性能决定了碳材料在抗海洋生物污损领域具有广阔的应用前景。综述了石墨烯、类金刚石、金刚石、碳纳米管、富勒烯及其衍生物等典型碳纳米材料, 在抗蛋白质、细菌、海藻等生物污损领域的应用现状以及抗污损机理。碳材料在海洋环境中优异的综合性能, 预示其将给抗海洋生物污损新材料的开发和应用带来更多的机遇和可能。

关键词: 海洋生物污损; 碳材料; 生物膜; 细菌; 海藻; 蛋白质

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)11-0172-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.11.024

Carbon Materials for Marine Antifouling

XU Xiao-min^{1,2}, LIU Yi¹, HOU Wen-jia¹, LI Hua¹

(1.Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China; 2.Nano Science and Technology Institute, University of Science and Technology of China, Suzhou 215123, China)

ABSTRACT: Marine biofouling has been one of the predominating concerns for global marine economy development. Any materials immersed in seawater is inevitably subject to bio fouling due to settlement of such marine organisms as protein, bacteria, algae and mollusks, consequently resulting in energy dissipation, offshore device failure and microbiological corrosion. Therefore, it is in urgent need to develop new materials for marine anti-fouling. Now carbon nano-materials are widely used in such projects as marine anti-corrosion and marine anti-biofouling due to excellent physicochemical property. Broad application prospect of carbon materials in the field of marine anti-fouling depends on their prevention of marine fouling attachment and

收稿日期: 2017-04-06; 修订日期: 2017-04-28

Received: 2017-04-06; Revised: 2017-04-28

基金项目: 国家自然科学基金 (31500772, 41476064); 浙江省自然科学基金 (LY18C100003); 宁波市自然科学基金 (2015A610019); 中国博士后科学基金 (2016T90554, 2014M561800)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (31500772, 41476064), Zhejiang Provincial Natural Science Foundation of China (LY18C100003), Ningbo Municipal Natural Science Foundation (2015A610019) and China Postdoctoral Science Foundation (2016T90554, 2014M561800)

作者简介: 徐孝敏 (1992—), 女, 硕士, 主要从事抗菌材料及其抗菌机理研究。

Biography: XU Xiao-min (1992—), Female, Master, Research focus: antibacterial material and its antibacterial mechanism.

通讯作者: 刘奕 (1985—), 女, 博士, 主要从事材料与细胞界面相互作用机理及生物医用涂层研究。

Corresponding author: LIU Yi (1985—), Female, Ph. D., Research focus: mechanisms of biomaterial-cell interaction and biomedical coatings.

growth. Application status and antifouling mechanism of typical carbon nanomaterials including grapheme, diamond-like carbon, diamond, carbon nano tube, fullerene and its derivatives in preventing such biofouling as protein, bacteria and algae, and excellent comprehensive properties of carbon materials in marine environment were reviewed, so as to give clear insight into opportunities and possibility in development and application of marine antifouling materials.

KEY WORDS: marine antifouling; carbon materials; biofilm; bacteria; algae; protein

海洋生物污损通常对航运、海防、海滨工程设施以及水产养殖等带来严重的生态破坏和经济损失,海洋材料表面生物污损和随之带来的生物腐蚀等系列问题,是全球海洋资源开发过程中面临的重要挑战^[1-3]。材料在进入海洋环境后,不可避免地受范德华力、静电作用和布朗运动等物理因素的影响,表面吸附一层蛋白质、多糖等有机分子形成条件膜 (conditioning film),随后一些细菌和单细胞硅藻等原生动物迅速附着在

调节层的表面形成生物膜 (biofilm),污损生物分泌出的胞外分泌物 (EPS) 将进一步巩固污损物的附着,并为更多的污损生物提供附着和生长条件,后期不断有大型海洋无脊椎动物和藻类的附着和生长,最终造成材料表面顽固的生物污损 (如图 1 所示)^[4-5]。由于海洋环境的多样性和复杂性,海洋防污问题至今无法根本解决。因此,新型海洋抗污损材料开发和技术应用的需求显得十分迫切。

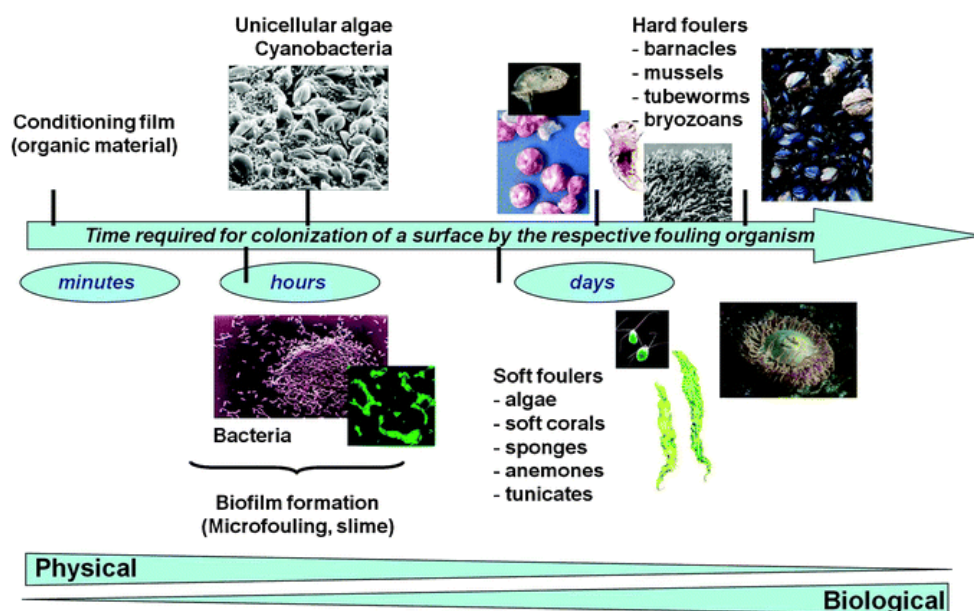


图 1 材料表面海洋生物污损物附着过程^[4]

Fig.1 Adhesion process of marine biofouling on material surface^[4]

1 石墨烯及其衍生物在抗生物污损中的应用

石墨烯是由碳原子以 sp^2 杂化连接的单原子层构成的新型二维原子晶体,可视为构成零维富勒烯、一维碳纳米管及三维石墨的基本结构单元^[6-8]。石墨烯及其衍生物不仅在提高海洋材料耐腐蚀特性中发挥重要作用,同时具有明显的抗生物污损特性,是一种潜在的没有耐药性的物理“抗生素”^[9-17]。大量研究发现石墨烯“纳米刀”可以依靠锋利的边缘形态破坏和刺穿细菌的胞膜^[9-10] (如图 2 所示),柔软的“地毯”结构对细菌进行包裹以隔离周围环境^[11],甚至可通过和细胞膜磷脂分子之间强烈的色散作用攫取细菌胞

膜上的磷脂质^[12]。此外,石墨烯可以氧化细菌体内的还原型谷胱甘肽,诱导 ROS^[13-14]或通过“电子泵”的非 ROS^[15]介导氧化应激干扰细菌的正常代谢并破坏其基本功能,最终导致细菌失活和死亡。

海洋浮游植物及藻类在工程材料表面的贴附是重要的污损类别之一。Hu 等^[18]发现石墨烯并不能有效抑制藻类贴附,但可明显影响藻类的生长和代谢行为。氧化石墨烯纳米片表面的含氮基团极易诱导海藻细胞在其表面粘附,并形成包覆藻类细胞的疱状和桥状结构^[18]。进入细胞内部的氧化石墨烯对细胞器有一定的损伤作用,会不同程度地引起质壁分离和淀粉粒数量的增加,抑制细胞分裂、染色质聚集和叶绿体结构损坏 (如图 3 所示),提高活性氧 (ROS) 的生成和破坏抗氧化酶。

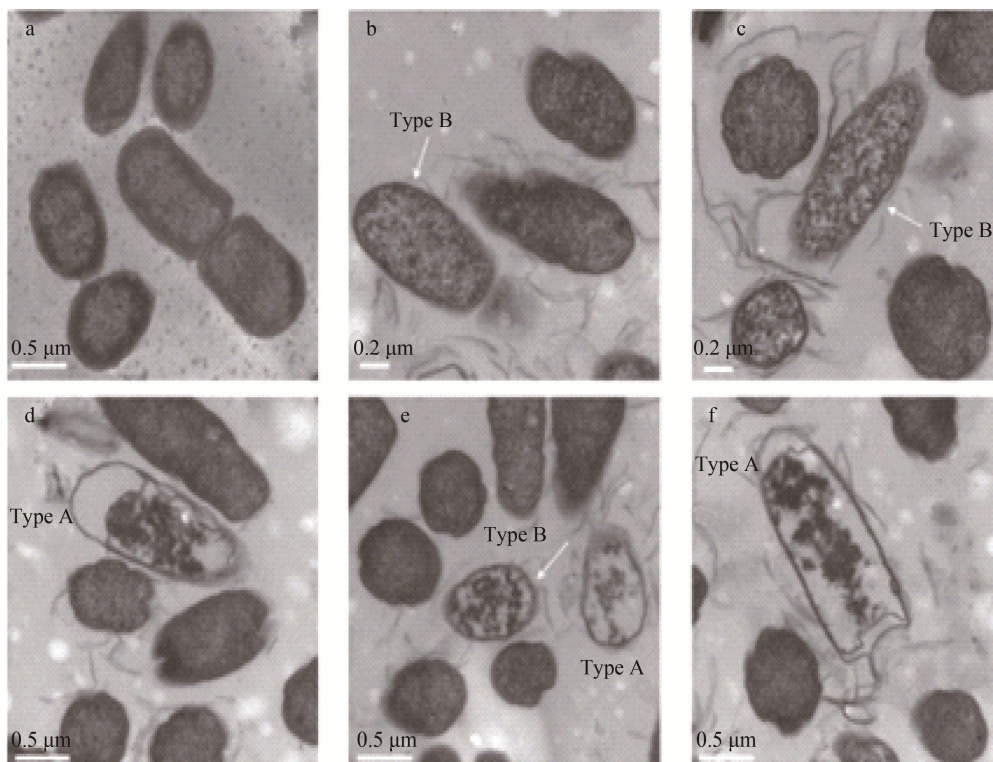
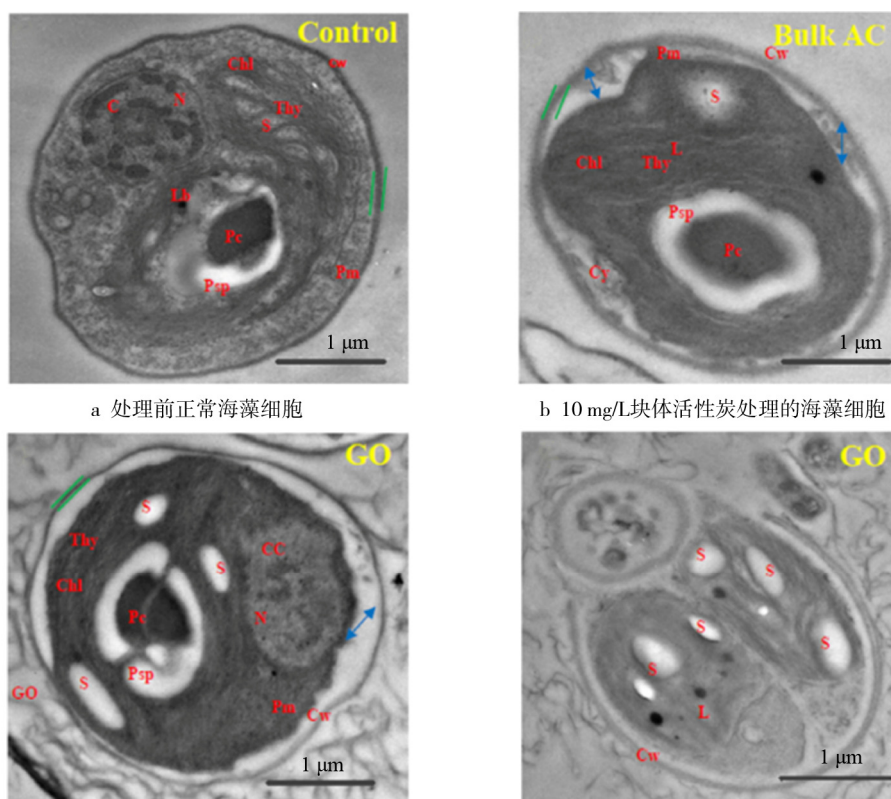


图 2 暴露氧化石墨烯纳米片环境中的大肠杆菌形貌^[9]
Fig.2 Morphology of *E. coli* exposed to graphene oxide nanosheets^[9]



c 10 mg/L 的氧化石墨烯处理的海藻细胞（细胞壁变薄） d 10 mg/L 的氧化石墨烯处理的海藻细胞（抑制分裂）

图 3 氧化石墨烯对海藻细胞器影响的透射电子显微镜图像^[18]

Fig.3 Transmission electron microscope images showing effect of GO on algal cells (a) Normal algal cells before treatment (b) Algal cells exposed to bulk activated carbon at 10 mg/L. (c) Algal cells exposed to graphene oxide at 10 mg/L (cell wall becomes thinner) (d) Algal cells exposed to graphene oxide at 10 mg/L (restrain fission) ^[18]

此外,氧化石墨烯影响微藻代谢过程,使得碳水化合物和氨基酸代谢受到抑制。氧化石墨烯通过控制 high-VIP 代谢物对微藻类主要代谢途径的影响,干扰糖类、氨基酸、脂肪酸和尿素的正常代谢。糖类(除了松二糖)和氨基酸的代谢被抑制,表明氧化石墨烯可导致海藻细胞能量供给不足。在脂肪酸代谢中,不饱和脂肪酸与饱和脂肪酸的比例增大,证明了氧化石墨烯增强细胞膜的流动性,极可能促进氧化石墨烯的摄取。在尿素循环中,氮代谢储量从氨基酸转变为尸胺和尿素^[18](如图 4 所示)。

石墨烯衍生材料的纯度、直径、长度、表面电荷、功能化和聚集状态等物理化学特性,是决定其与海洋污损物相互作用结果的关键。石墨烯的层数及分散状

态对海洋生物的附着和生长具有明显的影响。Nogueira 等^[19]研究发现氧化石墨烯对绿藻 *Raphidocelis subcapitata* 的抑制作用主要通过产生 ROS 和对海藻膜结构的破坏,团聚态的氧化石墨烯片表现出更明显的抑制绿藻生长特性。

Pretti 等^[20]发现单层石墨烯片比纳米石墨烯粉末更有利于抑制发光菌 *Vibrio fischeri* 和单细胞藻 *Dunaliella tertiolecta* 的生长,实验结果表明原始石墨烯可能造成 *D. tertiolecta* 细胞壁破坏,从而导致鞭毛缺失和细胞膨胀(如图 5 所示)。鞭毛是辅助海藻移动和附着的关键部位,因此可进一步推断,在石墨烯的作用下,缺失鞭毛的海藻细胞在材料表面的粘附将受到影响,从而增强材料的抗污损能力。

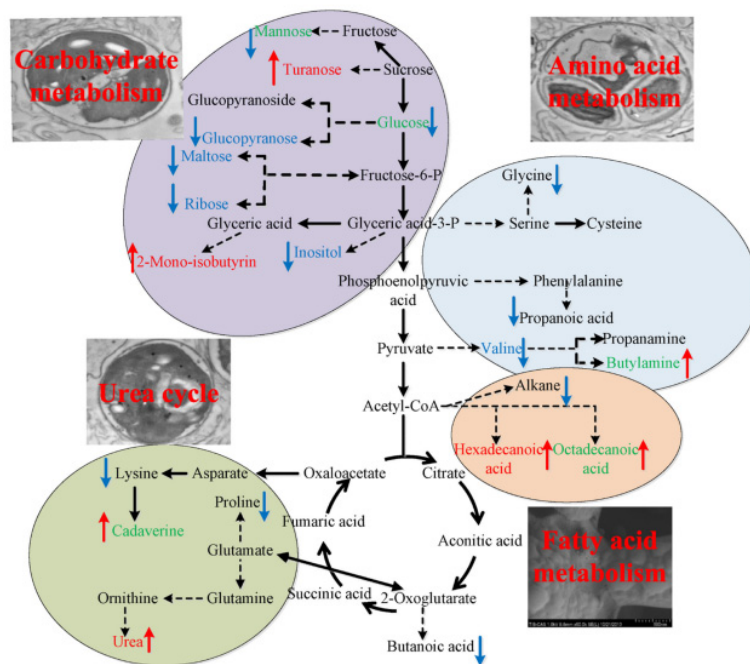


图 4 氧化石墨烯对微藻主要代谢途径的影响^[18]

Fig.4 Effects of GO on main metabolic paths of microalgae^[18]

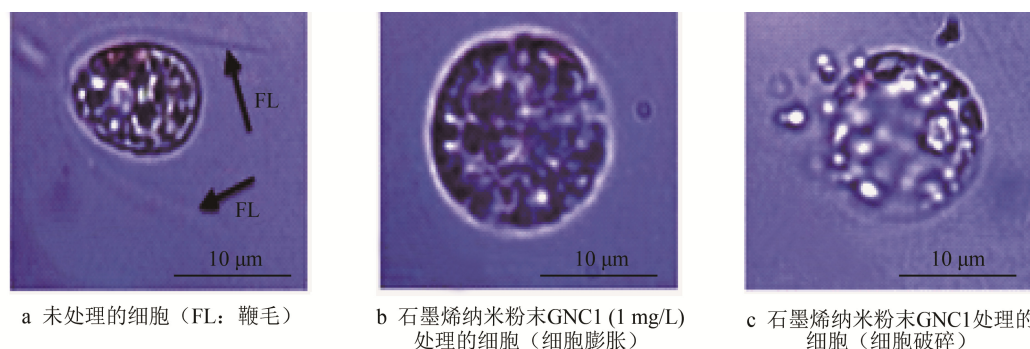


图 5 海藻 *D. tertiolecta* 细胞的光学显微成像^[20]

Fig.5 Optical microscope images of *D. tertiolecta* cells a: Untreated cell (FL: flagella) b: GNC1 (1 mg/L)-exposed cell (cell swelling) c: GNC1-exposed cells (cell disruption)^[20]

石墨烯材料在海洋工程中大量使用,其对海洋生物的毒性引起了人们的关注。研究发现,虽然单层石墨烯片和纳米石墨烯粉末在海洋甲壳动物 *Artemia*

salina 肠道内都存在聚集现象(如图 6 所示),但对 *Artemia salina* 进行 24 h 急性毒性试验(最大质量浓度为 10 mg/L),并没有表现出急性毒性特征^[20]。

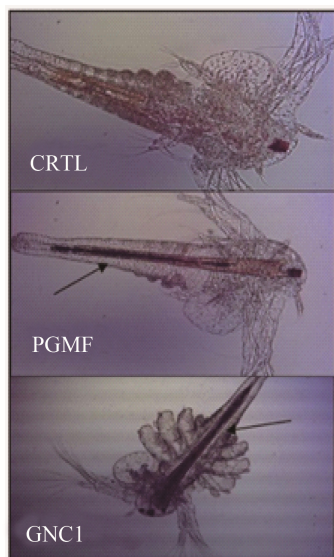


图6 原始单层石墨烯 PGMF 和石墨烯纳米粉末 GNC1 对海洋甲壳动物 *Artemia salina* 的影响 (箭头指示 PGMF 或 GNC1 存在肠道中) [20]

Fig.6 Effects of original single-layer grapheme PGMF on grapheme nanopowder GNC1 on *Artemia salina* (24 h exposure, 1.25 mg/L) (Arrows indicate presence of PGMF or GNC1 in intestinal tract) [20]

2 类金刚石在抗生物污损中的应用

类金刚石 (DLC) 膜除了具有优异的机械性能、抗腐蚀性能和抵御海水腐蚀、耐海水冲刷等 [21-22] 优异性能以外, 还能够降低生物污损, 提高涂层表面的清

洁度, 因此类金刚石在抗生物污损中的应用已经引起了研究者的极大兴趣。大量研究表明类金刚石的疏水特性和低表面能明显降低表面蛋白质等生物分子附着 [23-24], 同时减弱细菌在材料表面的贴附 [25-31]。近几年来, 大量学者研究了 DLC 膜上细菌的贴附行为以及 DLC 膜的防污性能, 并通过表面改性使 DLC 膜的抗污损性大幅度提高。

DLC 经过硅 (Si) [25-27]、银 (Ag) [28-29]、铂 (Pt) [30]、铜 (Cu) [31-32] 等元素掺杂后, 表现出优异的抗菌性能。薄膜的元素释放、接触角、表面能、官能团和表面粗糙度等表面物理化学因素是影响细菌贴附的关键条件。Zhao 等 [25-27,33] 发现, 氮和硅掺杂的 DLC 涂层均能抑制细菌在其表面的贴附。Chekan [28] 和 Marciano [29] 等研究团队通过银掺杂改性的 DLC 薄膜不仅抑制细菌贴附, 同时具有优异的杀菌性能。Chan 和 Ivanov-Omskii 等研究发现, Cu 掺杂 DLC 薄膜具有抑制细菌 [31] 和真菌 [34] 的生物特性。

Marciano 等研究 TiO_2 掺杂改变 DLC 薄膜的 I_D/I_G 比例、氢含量、粗糙度、亲疏水性、表面自由能和界面能等微观结构和表面特性, 并进一步影响后续表面大肠杆菌的贴附特性 [35] (如图 7 所示)。热力学上, 纯 DLC 膜不利于细菌贴附。 TiO_2 添加增加了 DLC 的杀菌活性, 其杀菌活性源于 TiO_2 对细菌细胞壁的氧化损伤, 随着膜中掺杂 TiO_2 浓度的提高, 大肠杆菌和薄膜之间的化学相互作用加强。因此, 掺杂 TiO_2 纳米颗粒的 DLC 有利于制备有抗菌特性的涂层。

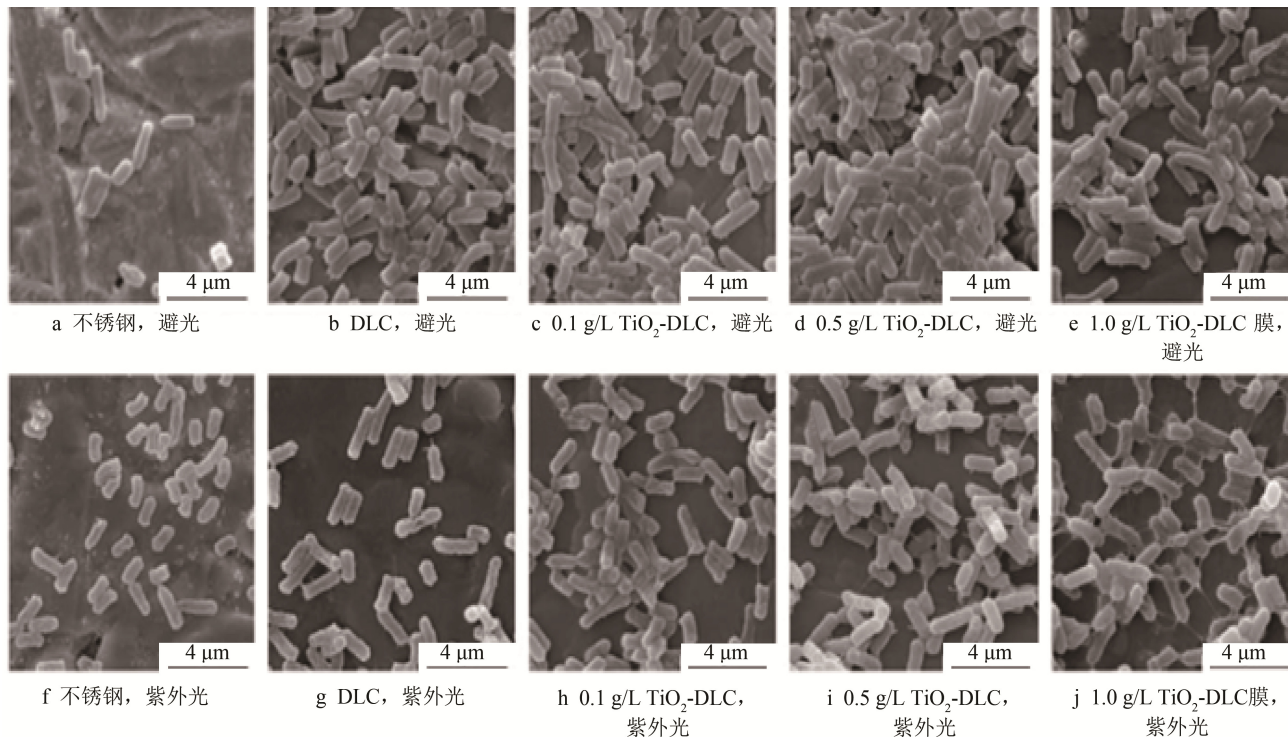


图7 样品表面大肠杆菌贴附的 SEM 图 [35]

Fig.7 SEM images of *E. coli* adhering to (a) stainless steel (b) DLC (c) 0.1 g/L TiO_2 -DLC (d) 0.5 g/L TiO_2 -DLC (e) 1.0 g/L TiO_2 -DLC films, all in darkness (f) stainless steel (g) DLC (h) 0.1 g/L TiO_2 -DLC (i) 0.5 g/L TiO_2 -DLC (j) 1.0 g/L TiO_2 -DLC films, all in UV light [35]

Liu 等研究铜掺杂 DLC 薄膜在模拟海洋环境下表面的抗生物污损能力, 抗污剂 Cu 通过在海水中的缓释作用达到抗污损的目的^[32]。材料在遭受生物污损初期, 表面首先附着生物小分子形成条件膜, 从而介导后续生物膜形成。材料表面吸附的蛋白量可作为衡量条件膜形成的重要手段, 研究表明掺杂 Cu 的 DLC 膜在降低薄膜表面能的同时, 明显抑制蛋白的吸附。DLC 薄膜表面抗菌成分的扩散和粗糙度是影响革兰氏阴性大肠杆菌、革兰氏阳性芽孢杆菌、硅藻三角褐指藻和绿藻小球藻的贴附行为和生物膜形成的最关键因素。

在生物膜形成阶段, 大肠杆菌的贴附主要受材料粗糙度的影响, 而芽孢杆菌的贴附主要受铜离子释放的影响。芽孢杆菌与含铜表面接触破坏细菌的细胞膜, 细胞膜破坏严重可能是 Cu 离子释放杀灭芽孢杆菌的主要机理, 含有 Cu 成分的 DLC 薄膜通过与芽孢杆菌接触, 导致细菌膜破裂并致其死亡。细胞膜破裂

是 Cu 接触杀菌的第一步, 大量的 Cu 离子释放与氧反应形成活性氧物质, 能与胞内细胞分子反应引起进一步破坏, 导致胞内物质大量流失而留下细胞“空壳”(如图 8 所示, c 图从左到右: DLC-Cu 薄膜释放的 Cu 离子引起芽孢杆菌细胞膜破坏, 导致细胞质等胞内物质流失, 铜离子继续渗入菌内造成进一步破坏, 最终留下细胞膜“空壳”)^[32]。

DLC 薄膜以及 Cu 掺杂 DLC 薄膜表现出优异的抵抗海藻贴附的能力。Cu-DLC 薄膜表面贴附三角藻和小球藻的数量随着 Cu 含量的增高逐渐降低, 直至基本消失(如图 9 所示)^[32]。其主要原因是 Cu 离子极易和胞内物质(如还原型谷胱甘肽)反应, 破坏细胞的有丝分裂, 从而抑制典型海藻的细胞分裂和光合作用等作用。随着 Cu-DLC 复合薄膜中 Cu 释放量的增加, 薄膜表面抑制小球藻和三角褐指藻贴附、生长、叶绿素合成的作用随之增强。

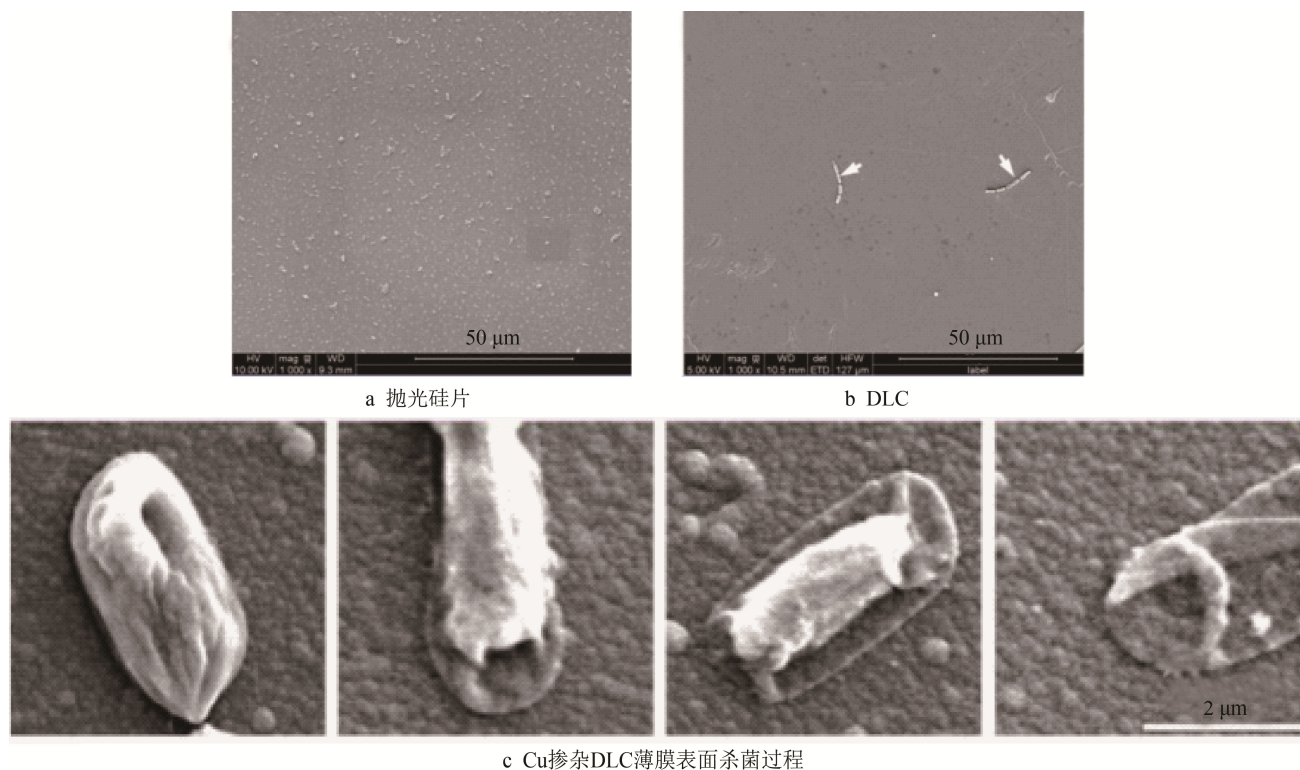


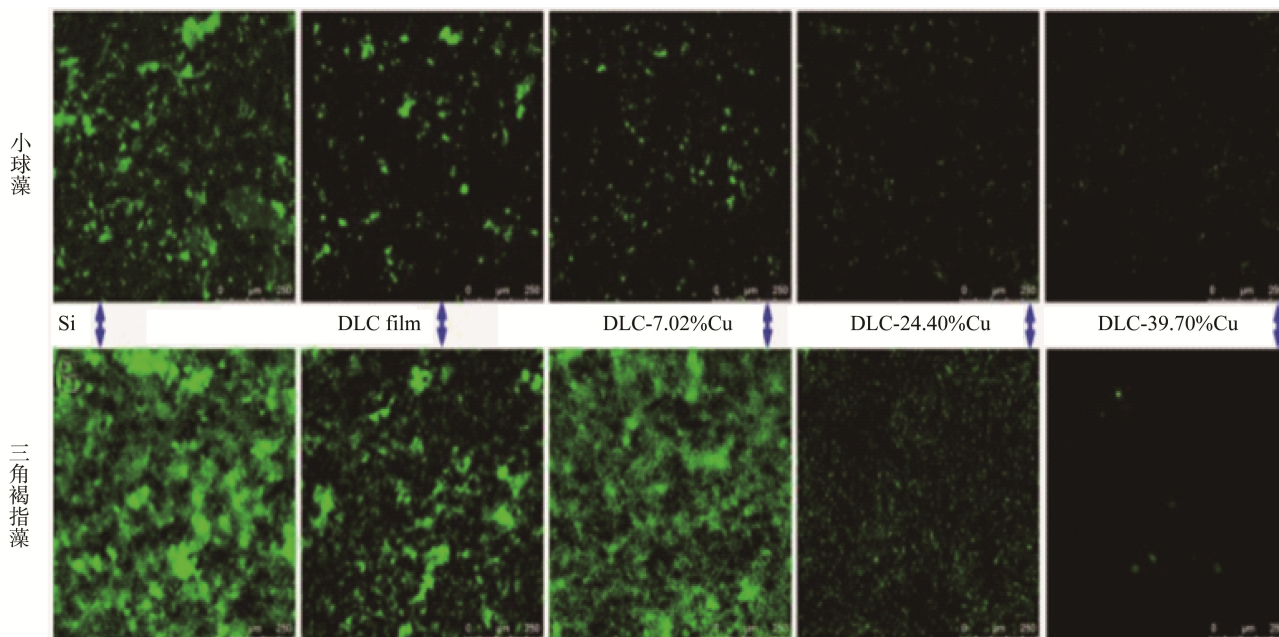
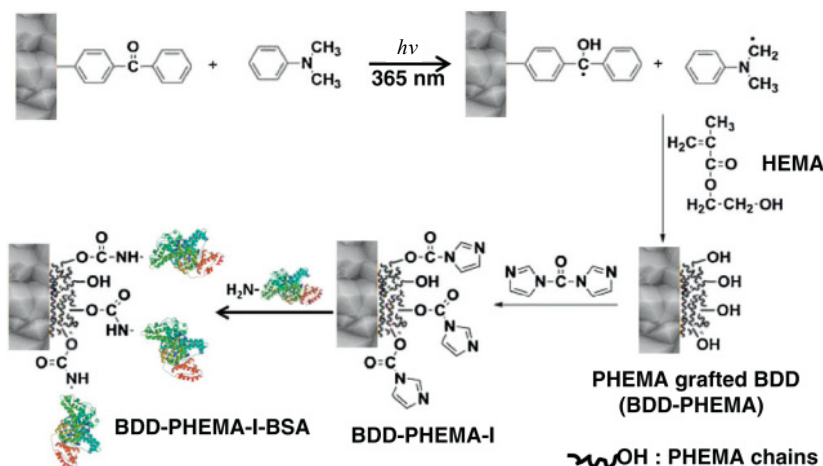
图 8 芽孢杆菌 (*Bacillus* sp.) 在材料表面的贴附形貌图^[32]

Fig.8 SEM images showing adhesion of *Bacillus* sp. bacteria to material surface (a) silicon wafer (b) DLC (c) sterilization process of Cu-doped film (from the left to right: Cu ions released by DLC-Cu film cause *Bacillus* sp. cell membrane to be destroyed, intracellular substances such as cytoplasm to run away, further penetration of copper ions into *Bacillus* sp. causes further destroy, and “vacant” cell membrane was left)^[32]

3 金刚石在抗生物污损中的应用

截至目前, 金刚石在抗生物污损中的应用研究相对欠缺。金刚石经过表面改性, 可极大地提高抵御蛋白质贴附的能力^[36-37]。Marcon 等^[36]研究发现, 金刚石经过接枝含氟表面活性剂, 可降低 30% 的蛋白吸附

量。Salmi 等^[38]设计并制备掺杂硼的纳米金刚石, 表面经过化学修饰后, 具有优良的抗蛋白贴附能力, 是一种潜在的抗生物污损材料(如图 10 所示)。Jakubowski 等^[39]研究表明金刚石具有良好的抗细菌粘附特性, 与不锈钢(100%)以及钛合金(12.5%)相比, RF CVPD 法制备的纳米金刚石薄膜表面的细菌粘附率为 1.6%。

图9 小球藻和三角褐指藻在 DLC 和 Cu 掺杂 DLC 膜上贴附的激光共聚焦显微镜图像^[32]Fig.9 SLCM images showing adhesion of (a) *Chlorella* sp. and (b) *Phaeodactylum tricornutum* to DLC- and Cu-doped DLC films^[32]图10 金刚石抗蛋白污损材料制备示意图^[38]Fig.10 Schematic diagram of preparing protein antifouling and BDD-PHEMA sensing materials^[38]

4 其他碳材料在抗生物污损中的应用

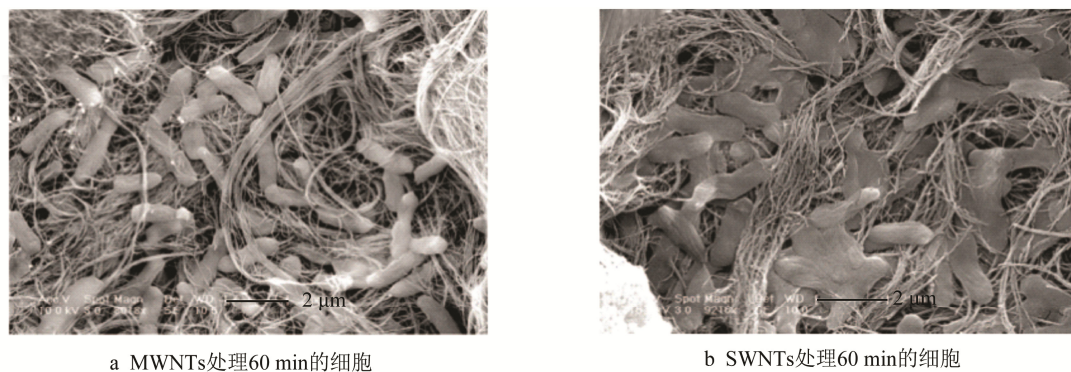
碳纳米管或经表面修饰具有优异的抑制细菌和藻类生长的特性^[40-48],其与石墨烯在抗生物污损特性上具有相似性。Kang等^[40]系统研究碳纳米管对细菌的相互作用及抗菌机理,原始的单壁碳纳米管(SWNT)表现出较强的抗菌活性。CNT的细胞毒性机制主要是单壁碳纳米管直接与细菌接触可引起严重的膜损伤和细胞失活。

碳纳米管直径是决定其抗菌性能的一个关键因素,单壁碳纳米管的抗菌能力远远超过多壁碳纳米管(如图11所示)^[41]。存在单壁碳纳米管时,胞外基质中含有更高浓度的质粒DNA和核糖核酸,并且大肠杆菌的压力相关 σ 因子mRNA和其他应激相关基因产

物表现出更高水平表达,预示着其抗菌能力提高。

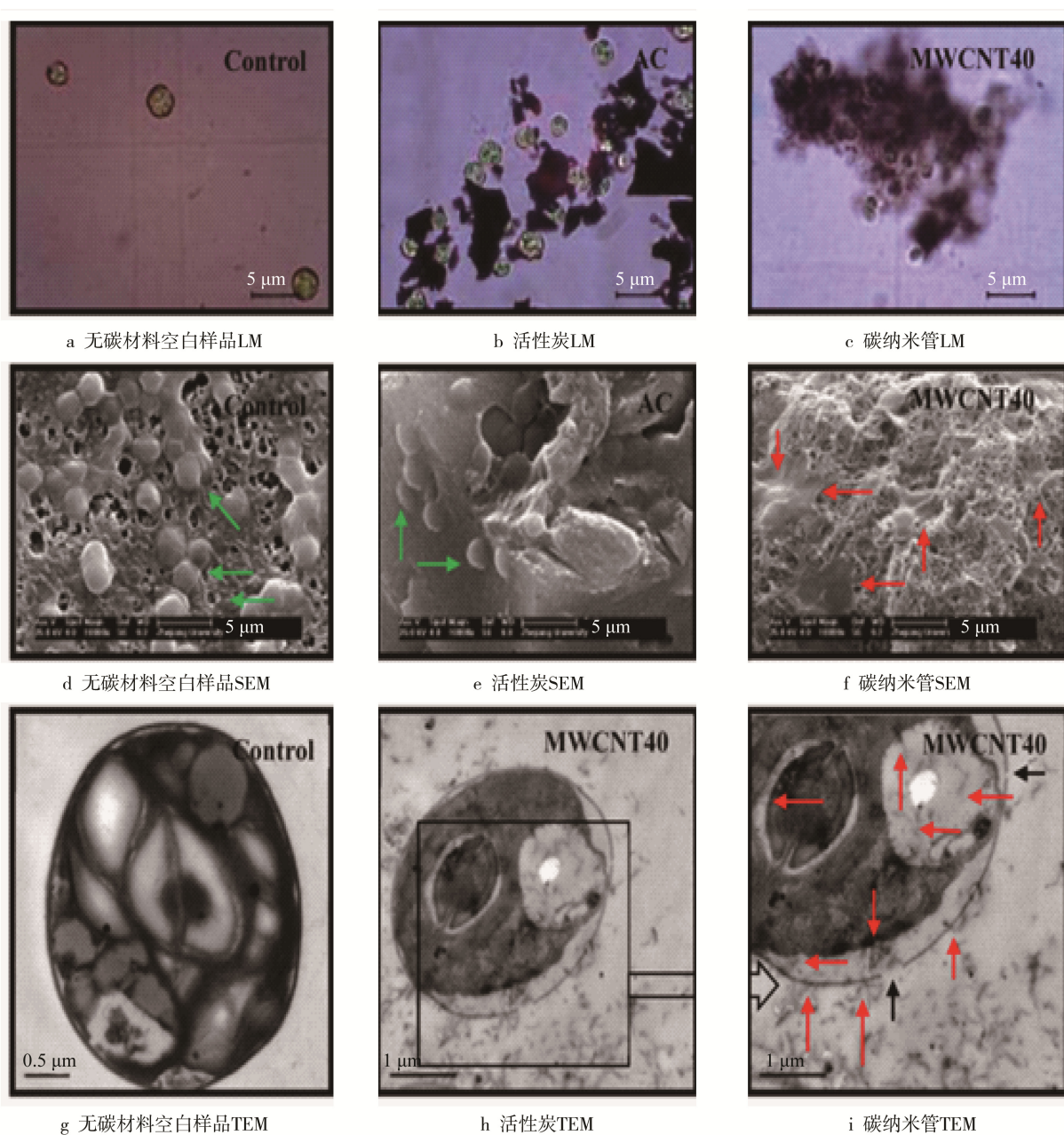
Long等^[42]开展了碳纳米管对绿藻 *Chlorella* sp. 的毒性研究,系统分析了5种抑制海藻生长的潜在机理。金属催化剂残基在多壁碳纳米管抑制藻类生长中的贡献忽略不计。多壁碳纳米管的藻类毒性可能主要是由氧化应激、团聚和物理相互作用、遮阳效应,以及与之相关的多壁碳纳米管的大小和浓度等综合因素共同决定的^[43-44]。多壁碳纳米管浓度为96 h IC50时,50%藻类生长抑制取决于氧化应激,另外集聚和物理相互作用以及遮阳效应分别各占25%。

多壁碳纳米管显著抑制藻类的有丝分裂和生长,如图12a—c所示。多壁碳纳米管表面大部分的藻类细胞(图12f)失去了细胞的完整性,细胞质外流显示碳纳米管对绿藻细胞具有不可逆的损伤。相比完整



a MWNTs处理60 min的细胞

b SWNTs处理60 min的细胞

图 11 CNTs 处理的大肠杆菌细胞的扫描电子显微镜 (SEM) 图像^[41]Fig.11 Scanning electron microscopy (SEM) images of *E. coli* cells exposed to CNTs: (a) cells incubated with MWNTs for 60 min, (b) cells incubated with SWNTs for 60 min^[41]

a 无碳材料空白样品LM

b 活性炭LM

c 碳纳米管LM

d 无碳材料空白样品SEM

e 活性炭SEM

f 碳纳米管SEM

g 无碳材料空白样品TEM

h 活性炭TEM

i 碳纳米管TEM

图 12 海藻细胞的 LM、SEM 和 TEM 形貌^[42]Fig.12 LM (a, b, and c), SEM (d, e, and f), and TEM (g, h, and i) morphology of algal cells Carbon-free material blank sample (a, d, and g), activated carbon (b, e, h) or carbon nano tube (c, f, i)^[42]

的细胞形态(图 12g),多壁碳纳米管诱导海藻细胞的质壁分离和细胞壁破碎(图 12h)。多壁碳纳米管可直接穿透海藻细胞壁进入细胞质,在胞内不断渗透和内化,单个多壁碳纳米管多集中分布在细胞内液泡和核周区附近(图 12i)。在核周区域的多壁碳纳米管可能与 DNA 相互作用,从而产生遗传毒性^[42]。国内学者研究发现,碳纳米管经过银、铜、二氧化钛等成分掺杂可提高其抗菌性能^[46-48]。

富勒烯与石墨烯、碳纳米管具有相似的结构,但抗菌机理存在一定的差异性。国内外大量研究表明,富勒烯及其衍生物具有特殊的杀菌功能^[49-57]。姚姗姗等^[50]研究了富勒烯衍生物抗菌材料,并探索其光催化杀菌特性。Lyon^[51]和姚璐^[52]等制备了聚集的 C60 分子的稳定水悬物,发现所有的悬浮液都具有较好的抗枯草杆菌的作用。Tsao 等^[53]针对性地研究了三羧酸富勒烯对葡萄球菌、链球菌、肠球菌、肺炎克雷白杆菌、大肠杆菌、绿脓杆菌、伤寒沙门氏菌等 20 多种细菌的抗菌反应,结果表明所有的革兰氏阳性菌都得到有效抑制。根据对革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌的对比研究发现,富勒烯抑制细菌可能与富勒烯插入细菌胞壁有关。

功能化的富勒烯材料作为可分散性的光敏剂,抗菌光动力疗法结合无毒的光敏剂与无害的可见光产生活性氧杀死微生物细胞。Tegos 等^[54]比较了 6 种功能化的 C60 化合物的抗菌活性,双-和三-阳离子富勒烯在保证哺乳动物细胞不受伤害的条件下,表现出活跃的抑制微生物生长的作用。Mashino 等^[55-57]系统研究了富勒烯抗菌性,在 C60-2-(N,N 甲基吡咯腈)的两种同分异构体(t-2 和 t-4)对大肠杆菌活性的抑制作用和抗菌机理研究中,发现抗菌活性主要通过能量代谢的抑制而产生,存在两种相反的剂量依赖性机制,低浓度时氧摄取下降,高浓度时氧摄取增加,而过氧化氮在摄取的氧转化中发挥重要作用,此外,对呼吸链抑制也是重要的机制之一。

5 结语与展望

碳材料因其独特的物理化学特性,在海洋工程中的应用日益增多,同时多种形式的碳材料具有独特的生物特性,使其在抗海洋生物污损中的应用也引起了广泛关注。石墨烯、类金刚石、金刚石、碳纳米管、富勒烯等碳材料,表现出不同程度的抑制微生物生长以及抗贴附等特性。碳材料的物理化学特性和生物特性主要表现为:

1) 碳材料的纯度、尺寸、层数和聚集状态、表面能、电荷/Zeta 电势、亲疏水性、官能团等物理化学特性,是决定其与海洋污损物相互作用结果的关键因素。

2) 石墨烯、碳纳米管、富勒烯等碳材料是一类无耐药性的物理“抗生素”,主要通过破坏细菌、藻类胞膜结构以及产生 ROS 氧化应激反应并干扰代谢活动,实现抑制污损物生长。富勒烯衍生物具有光催化抗菌特性。石墨烯虽然在海洋生物体内聚集,但并没有表现出急性毒性。

3) 类金刚石和金刚石薄膜利用其本征的低表面能和疏水特性,能降低微生物的贴附数量和强度,通过修饰和改性,可显著提高抗污损效率。

随着新兴海洋产业的兴起及新型材料和制备技术的开发,碳材料在抗海洋生物污损方面的研究及应用,将得到更多的关注和更好的发展。但是,碳材料及其衍生物的微观结构及表面特性所决定的抗生物污损的机理研究有待进一步揭示。如何提高碳材料抗生物污损的广谱性、长效性、环境友好性,是未来需要突破的重要方向。

参考文献:

- [1] CLARE A S, EVANS L V. Marine Biofouling: Introduction[J]. Biofouling, 2000, 16(2): 81-82.
- [2] DEXTER Stephen C. Role of Microfouling Organisms in Marine Corrosion[J]. Biofouling, 1993, 7(2): 97-127.
- [3] RAILKIN A I. Marine Biofouling: Colonization Processes and Defenses[M]. Florida: CRC Press, 2003.
- [4] ROSENHAHN A, SCHILP S, KREUZER H J, et al. The Role of "Inert" Surface Chemistry in Marine Biofouling Prevention[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010, 12(17): 4275-4286.
- [5] MARTINRODRIGUEZ A J, BABARRO J M, LAHOZ F, et al. From Broad-spectrum Biocides to Quorum Sensing Disruptors and Mussel Repellents: Antifouling Profile of Alkyl Triphenylphosphonium Salts[J]. Plos One, 2015, 10(4): e0123652.
- [6] GEIM A K, NOVOSELOV K S. The Rise of Graphene[J]. Nature Materials, 2007, 6(3): 183-191.
- [7] NOVOSELOV K S, JIANG D, SCHEDIN F, et al. Two-dimensional Atomic Crystals[C]//Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2005: 10451-10453.
- [8] STANKOVICH S, DIKIN D A, DOMMETT G H B, et al. Graphene-based Composite Materials[J]. Nature, 2006, 442(7100): 282-286.
- [9] AKHAVAN O, GHADERI E. Toxicity of Graphene and Graphene Oxide Nanowalls against Bacteria[J]. ACS Nano, 2010, 4(10): 5731-5736.
- [10] HU W, PENG C, LUO W, et al. Graphene-based Antibacterial Paper[J]. ACS Nano, 2010, 4(7): 4317-4323.
- [11] CARPIO I E M, SANTOS C M, WEI X, et al. Toxicity of a Polymer-Graphene Oxide Composite against Bacterial Planktonic Cells, Biofilms, and Mammalian

- Cells[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(15): 4746-4756.
- [12] TU Y S, LV M, XIU P, et al. Destructive Extraction of Phospholipids from *Escherichia Coli* Membranes by Graphene Nanosheets[J]. *Nature Nanotechnol*, 2013, 8: 594-601.
- [13] LIU S, HU M, ZENG T H, et al. Lateral Dimension-dependent Antibacterial Activity of Graphene Oxide Sheets[J]. *Langmuir*, 2012, 28(33): 12364-12372.
- [14] LIU X Y, SEN S, LIU J Y, et al. Antioxidant Deactivation on Graphenic Nanocarbon Surfaces[J]. *Small*, 2011, 7: 2775-2785.
- [15] LI J H, WANG G, ZHU H Q, et al. Antibacterial Activity of Large-area Monolayer Graphene Film Manipulated by Charge Transfer[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4(3): 4359.
- [16] 杨春苗. 石墨烯纳米材料的抗菌性及其对生物膜形成的影响[D]. 济南: 山东大学, 2015.
YANG Chun-miao. The Antibacterial Activity of Graphene and Its Effect on Biofilm Formation [D]. Jinan: Shandong University, 2015.
- [17] 秦静. 氧化石墨烯纳米复合膜的制备及抗污染性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2015.
QIN Jing. Preparation of Graphene Oxide Nano-composite Membrane and Study on Its Anti-biofouling Property[D]. Jinan: Shandong University, 2015.
- [18] HU X, LU K, MU L, et al. Interactions between Graphene Oxide and Plant Cells: Regulation of Cell Morphology, Uptake, Organelle Damage, Oxidative Effects and Metabolic Disorders[J]. *Carbon*, 2014, 80(1): 665-676.
- [19] NOGUEIRA P F, NAKABAYASHI D, ZUCOLOTTI V. The Effects of Graphene Oxide on Green Algae *Raphidocelis Subcapitata*[J]. *Aquatic Toxicology*, 2015, 166(8): 29-35.
- [20] PRETTI C, OLIVA M, PIETRO R D, et al. Ecotoxicity of Pristine Graphene to Marine Organisms[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, 101(1): 138-145.
- [21] GRILL A. Diamond-like Carbon: State of the Art[J]. *Diamond and Related Materials*, 1999, 8(2): 428-434.
- [22] CHANG X, LI Q X, CHANG Y. Performance of Large Area Diamond Like Carbon Coatings Prepared by RF-PECVD Method[J]. *Optics and Optoelectronic Technology*, 2006, 4: 006.
- [23] HASEBE T, YOHENA S, KAMIJO A, et al. Fluorine Doping into Diamond-like Carbon Coatings Inhibits Protein Adsorption and Platelet Activation[J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2007, 83(4): 1192.
- [24] SECKER T J, HERVE R, ZHAO Q, et al. Doped Diamond-like Carbon Coatings for Surgical Instruments Reduce Protein and Prion-Amyloid Biofouling and Improve Subsequent Cleaning[J]. *Biofouling*, 2012, 28(28): 563-569.
- [25] ZHAO Q, LIU Y, WANG C, et al. Bacterial Adhesion on Silicon-doped Diamond-like Carbon Films[J]. *Diamond and Related Materials*, 2007, 16(8): 1682-1687.
- [26] ZHAO Q, LIU Y, WANG C, et al. Evaluation of Bacterial Adhesion on Si-doped Diamond-like Carbon Films[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253(17): 7254-7259.
- [27] LIU C, ZHAO Q, LIU Y, et al. Reduction of Bacterial Adhesion on Modified DLC Coatings[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2008, 61(2): 182-187.
- [28] CHERNOV A N, KAZBANOV V V, KULCHITSKY V A. Biological Activity of Silver-doped DLC Films[J]. *Diamond and Related Materials*, 2009, 18(5): 1006-1009.
- [29] MARCIANO F R, BONETTI L F, SANTOS L V, et al. Antibacterial Activity of DLC and Ag-DLC Films Produced by PECVD Technique[J]. *Diamond and Related Materials*, 2009, 18(5-8): 1010-1014.
- [30] NARAYAN R J, ABERNATHY H, RIESTER L, et al. Antimicrobial Properties of Diamond-like Carbon-silver-platinum Nanocomposite Thin Films[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2005, 14(4): 435-440.
- [31] CHAN Y H, HUANG C F, OU K L, et al. Mechanical Properties and Antibacterial Activity of Copper Doped Diamond-like Carbon Films[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 206(6): 1037-1040.
- [32] LIU Y, GUO P, HE X, et al. Developing Transparent Copper-doped Diamond-like Carbon Films for Marine Antifouling Applications[J]. *Diamond and Related Materials*, 2016, 69: 144-151.
- [33] ZHAO Q, SU X J, WANG S, et al. Development and Evaluation of Modified DLC Coatings to Minimize *Pseudomonas Fluorescens* Adhesion[C]//Proceedings of International Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning VIII. Germany: Technische Universität Dresden, 2009: 297-302.
- [34] IVANOV-OMSKII V I, PANINA L K, YASTREBOV S G. Amorphous Hydrogenated Carbon Doped with Copper as Antifungal Protective Coating[J]. *Carbon*, 2000, 38(4): 495-499.
- [35] MARCIANO F R, LIMAOLIVEIRA D A, DASILVA N S, et al. Antibacterial Activity of DLC Films Containing TiO₂ Nanoparticles[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2009, 340(1): 87-92.
- [36] MARCON L, KHERROUCHE Z, LYSKAWA J, et al. Preparation and Characterization of Zonyl-coated Nanodiamonds with Antifouling Properties[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(18): 5178-5180.
- [37] SHIN D, TRYK D, FUJISHIMA A, et al. Resistance to Surfactant and Protein Fouling Effects at Conducting Diamond Electrodes[J]. *Electroanalysis*, 2004, 17(4): 305-311.
- [38] SALMI Z, LAMOURI A, DECORSE P, et al. Grafting Polymer-protein Bioconjugate to Boron-Doped Diamond Using Aryl Diazonium Coupling Agents[J].

- Diamond and Related Materials, 2013, 40: 60-68.
- [39] JAKUBOWSKI W, BARTOSZ G, NIEDZIELSKI P, et al. Nanocrystalline Diamond Surface is Resistant to Bacterial Colonization[J]. Diamond and Related Materials, 2004, 13(10): 1761-1763.
- [40] KANG S, PINAULT M, PFEFFERLE L D, et al. Single-walled Carbon Nanotubes Exhibit Strong Antimicrobial Activity[J]. Langmuir, 2007, 23(17): 8670-8673.
- [41] KANG S, HERZBERG M, RODRIGUES D F, et al. Antibacterial Effects of Carbon Nanotubes: Size Does Matter[J]. Langmuir, 2008, 24(13): 6409-6413.
- [42] LONG Z, JI J, YANG K, et al. Systematic and Quantitative Investigation of the Mechanism of Carbon Nanotubes' Toxicity toward Algae[J]. Environmental Science and Technology, 2012, 46(15): 8458-8466.
- [43] KOSTARELOS K. The Long and Short of Carbon Nanotube Toxicity: Toxicological and Pharmacological Studies Suggest Guidelines for the Safe Use of Carbon Nanotubes in Medicine[J]. Nature Biotechnology, 2008, 26(7): 774-777.
- [44] WICK P, MANSERANSER P, LIMBACH L K, et al. The Degree and Kind of Agglomeration Affect Carbon Nanotube Cytotoxicity[J]. Toxicology Letters, 2007, 168(2): 121-131.
- [45] VATANPOUR V, MADAENI S S, MORADIAN R, et al. Fabrication and Characterization of Novel Anti-fouling Nanofiltration Membrane Prepared from Oxidized Multiwalled Carbon Nanotube/ Polyethersulfone Nanocomposite[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 375(375): 284-294.
- [46] 陈娟. 纳米银修饰多壁碳纳米管复合材料的制备和杀菌性能研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011.
CHEN Juan. Synthesis of Silver Nanoparticles on Modified Multi-walled Carbon Nanotubes and Their Antimicrobial Effects [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2011.
- [47] 孙鹏, 隋铭皓, 盛力, 等. 载铜多壁碳纳米管的抗菌活性研究[J]. 功能材料, 2015(2): 89-93.
SUN Peng, SUI Ming-hao, SHENG Li, et al. Antibacterial Activity of Copper Nanoparticles Supported on Multi-walled Carbon Nanotubes[J]. Journal of Functional Materials, 2015(2): 89-93.
- [48] 李敏. 载银 TiO_2 /碳纳米管复合材料的制备及其催化杀菌性能的研究[D]. 太原: 中北大学, 2015.
LI Min. Synthesis of Ag- TiO_2 /CNTs Nanopartical Composites with a Research of Photocatalytic Activity and Antiseptic Property[D]. Taiyuan: North University of China, 2015.
- [49] JOHANSEN A, PEDERSEN A L, JENSEN K A, et al. Effects of C60 Fullerene Nanoparticles on Soil Bacteria and Protozoans[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2008, 27(9): 1895-1903.
- [50] 姚姗姗, 杨卫海, 林修光, 等. 富勒烯衍生物的制备及其光催化杀菌研究[J]. 青岛科技大学学报, 2006, 27(1): 32-30.
YAO Shan-shan, YANG Wei-hai, LIN Xiu-guang, et al. Studies on Preparation and Photocatalyzed Sterilization of Fullerene Derivatives[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology, 2006, 27(1): 32-30.
- [51] LYON D Y, ADAMS L K, JOSHUA C, et al. Antibacterial Activity of Fullerene Water Suspensions: Effects of Preparation Method and Particle Size[J]. Environmental Science and Technology, 2006, 40: 4360-4366.
- [52] 姚璐, 宋高广, 黄成, 等. 富勒烯衍生物纳米颗粒水悬液对细菌生长的抑制作用[J]. 高等学校化学学报, 2011, 12(10): 1127-1135.
YAO Lu, SONG Gao-guang, HUANG Chen, et al. Inhibitory Effects of Aqueous Nanoparticle Suspensions of [60]Fullerene Derivatives on Bacterial Growth[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2011, 12(10): 1127-1135.
- [53] TSAO N, LUH T Y, CHOU C K, et al. In Vitro Action of Carboxyfullerene[J]. Journal of Antimicrobial Chemotherapy, 2002, 49(4): 641-649.
- [54] TEGOS G P, DEMIDOVA T N, ARCILALOPEZ D, et al. Cationic Fullerenes are Effective and Selective Antimicrobial Photosensitizers[J]. Cell Chemical Biology, 2005, 12(10): 1127-1135.
- [55] MASHINO T, OKUDA K, HIROTA T, et al. Inhibition of E coli Growth by Fullerene Derivatives and Inhibition Mechanism[J]. Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters, 1999, 9(20): 2959-2962.
- [56] MASHINO T, NISHIKAWA D, TAKAHASHI K, et al. Antibacterial and Antiproliferative Activity of Cationic Fullerene Derivatives[J]. Cheminform, 2003, 13(24): 4395-4397.
- [57] MASHINO T, USUI N, OKUDA K, et al. Respiratory Chain Inhibition by Fullerene Derivatives: Hydrogen Peroxide Production Caused by Fullerene Derivatives and a Respiratory Chain System[J]. Bioorganic and Medicinal Chemistry, 2003, 11(7): 1433.