

DOI: 10.13652/j.spjx.1003.5788.2024.80726

手性纳米金改性 TiO₂ 对番茄灰霉菌的光催化抑菌效果

邹洁^{1,2} 宋锦柱^{1,2} 郭星磊³ 李昕炫³ 倪永标^{1,2} 严文静³

(1. 江苏省产品质量监督检验研究院, 江苏 南京 210007; 2. 国家市场监督管理总局重点实验室(食品接触材料安全), 江苏 南京 210007; 3. 南京农业大学食品科技学院, 江苏 南京 210095)

摘要: [目的] 开发适用于番茄中灰霉菌的抑菌方法。[方法] 以番茄灰霉菌为试验对象, 通过菌落直径、抑菌率考察手性纳米金改性 TiO₂ (DAT) 复合材料中纳米材料添加量、光照时间对灰霉菌的抑制效果; 通过分析菌丝生物量、核酸蛋白质泄漏量及菌体结构探究 DAT 对灰霉菌的作用机理。[结果] 当手性纳米金添加量为 80 μL、DAT 质量浓度为 5 mg/mL、自然光照时间为 24 h 时, DAT 对灰霉菌的抑菌率最高为 53.64%; DAT 纳米材料在光照中产生的自由基通过破坏细胞膜, 导致菌体核酸和蛋白质大量泄露, 从而抑制灰霉菌菌丝的生长; DTA 处理后的灰霉菌菌丝表面粗糙, 出现皱缩、破损等情况。[结论] DTA 可以有效破坏番茄灰霉菌细胞膜及菌丝结构, 抑制灰霉菌的生长繁殖。

关键词: 手性; 金纳米; 二氧化钛; 灰霉菌; 抑菌

Photocatalytic bactericidal effect of chiral gold-modified TiO₂ nanoparticles on *Botrytis cinerea* in tomatoes

ZOU Jie^{1,2} SONG Jinzhu^{1,2} GUO Xinglei³ LI Xinxuan³ NI Yongbiao^{1,2} YAN Wenjing³

(1. Jiangsu Product Quality Supervision and Inspection Research Institute, Nanjing, Jiangsu 210007, China; 2. Key Laboratory of the State Administration of Market Supervision and Administration (Food Contact Material Safety), Nanjing, Jiangsu 210007, China; 3. College of Food Science and Technology, Nanjing Agricultural University, Nanjing, Jiangsu 210095, China)

Abstract: [Objective] To develop an effective method for inhibiting *Botrytis cinerea* in tomatoes. [Methods] The effect of the addition amount of nanomaterial and light exposure time in chiral gold-modified TiO₂ (DAT) composite materials on the inhibition of *B. cinerea* in tomatoes was studied through colony diameter and antibacterial rate. The mechanism of action of DAT on *B. cinerea* was explored by analyzing mycelial biomass, nucleic acid and protein leakage, and fungal cell structure. [Results] When the chiral nano-gold addition was 80 μL, the DAT concentration was 5 mg/mL, and the natural light exposure time was 24 hours, the highest inhibition rate of DAT against *B. cinerea* was 53.64%. DAT nanomaterials generated free radicals under light exposure, disrupting the cell membrane, causing extensive leakage of fungal nucleic acids and proteins, and inhibiting the growth of *B. cinerea* mycelia. The surfaces of *B. cinerea* mycelia treated with DAT were rough, wrinkled, and damaged, effectively destroying the mycelial structure of *B. cinerea*. [Conclusion] DAT can effectively destroy the cell membrane and mycelial structure of *B. cinerea* in tomatoes, inhibiting the growth and reproduction of *B. cinerea*.

Keywords: chiral; gold nanoparticles; titanium dioxide; *Botrytis cinerea*; antibacterial

基金项目: 江苏省市场监督管理局科技计划项目(编号: KJ2024007)

通信作者: 倪永标(1987—), 女, 江苏省产品质量监督检验研究院高级工程师, 硕士。E-mail: 247427565@qq.com

严文静(1986—), 女, 南京农业大学副教授, 博士。E-mail: ywj1103@njau.edu.cn

收稿日期: 2024-07-26 改回日期: 2025-02-09

引用格式: 邹洁, 宋锦柱, 郭星磊, 等. 手性纳米金改性 TiO₂ 对番茄灰霉菌的光催化抑菌效果[J]. 食品与机械, 2025, 41(3): 26-32.

Citation: ZOU Jie, SONG Jinzhu, GUO Xinglei, et al. Photocatalytic bactericidal effect of chiral gold-modified TiO₂ nanoparticles on *Botrytis cinerea* in tomatoes[J]. Food & Machinery, 2025, 41(3): 26-32.

番茄(*Solanum lycopersicum* L.),别名洋茄子、西红柿等,富含番茄红素、维生素C等营养物质,兼具食用和药用价值,不仅具有很强的抗氧化性能,还有助于人体的消化、吸收,在中国的商品化生产中发挥重要作用^[1-3]。灰霉菌(*Botrytis cinerea*),又称灰葡萄孢菌,寄主广泛,能感染多种植物引起灰霉病,如番茄、葡萄、草莓等。灰霉菌不仅会感染植物果实,还会感染植物的茎、叶等部分,导致受害区域出现灰褐色或灰白色的霉层^[4]。严重时会导致果实腐烂,从而在某种程度上减少农作物的产量。因此,开发一种能够有效防治番茄灰霉病的方法已成为研究热点^[5]。

目前,灰霉病的防治主要分为农业方法、化学方法和生物方法等。农业方法主要包括控制温度和湿度、在植物生长期阶段清理病残体、合理规划种植密度等,但农业方法易受多种自然因素影响,局限性较大^[6];化学杀菌剂是防治灰霉病的核心策略,常见的杀菌剂包括二羧酰亚胺、苯并咪唑、苯基吡咯等^[7],但杀菌剂的过度使用会增强致病菌的耐药性,降低预防效果,污染环境,与现代农业要求的可持续发展相悖^[8];生物防治主要涉及生防菌、新型生物药剂以及从植物体内提取的具有抑菌作用的次生代谢物等^[9]。纳米抑菌技术是近年来新的发展方向,如纳米TiO₂在杀菌和消毒方面展现出独到的优点,其在光的催化作用下会生成空穴和活性氧,这些空穴会与细菌的成分发生化学反应,从而实现杀菌效果,且具有分解细菌生成的内毒素的能力,大多数消毒剂难以实现,但其禁带宽度相对较窄,仅在紫外光范围内有反应,常通过改性来克服这一缺点^[10-11]。Qiu等^[12]以0.3%多菌灵和0.3%百菌清为对比,研究了纳米银粒子对灰葡萄孢菌的抑菌效果,结果发现纳米银对灰霉病的抑菌效果更好,可能是纳米银会破坏灰霉菌细胞膜的渗透性。Xu等^[13]在金纳米颗粒(*D*-/*L*-Au NPs)表面负载*D*-/*L*-半胱氨酸合成一种高效的手性抗菌剂,由于金纳米颗粒与*D*-半胱氨酸的协同作用,*D*-Au NPs对大肠杆菌的抗菌活性最强。Cui等^[14]通过光沉积法制备了DAT,发现*D*-cys成功修饰在Au NPs表面,*D*-cys/Au NPs在TiO₂表面分散均匀且能够紧密地沉积在TiO₂表面,不产生聚集,Au NPs和*D*-cys/Au NPs的沉积使得其与TiO₂之间形成了金属-半导体肖特基结,有利于电荷分离,提高光催化效率。

研究拟采用手性纳米金颗粒(*D*-cys/Au NPs)改性TiO₂,得到在可见光下具有高光催化活性的*D*-cys/Au NPs-TiO₂复合材料(DAT)。将DAT复合材料掺入培养基中,分析该复合材料对番茄中灰霉菌的抑菌效果,以期为灰霉菌的抑制提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

灰霉菌:ATCC58025,国家菌种保藏中心;

氯金酸、柠檬酸三钠、*D*-半胱氨酸(*D*-cys):美国Sigma公司;

氢氧化钠:分析纯,西陇科学股份有限公司;

巯基一聚乙二醇(SH-PEG, 1 000 Da)、纳米二氧化钛:上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

马铃薯葡萄糖琼脂培养基、马铃薯葡萄糖水培养基:青岛海博生物技术有限公司;

氯化钠:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

戊二醛固定液:分析纯,上海麦克林生化材料有限公司;

万分之一电子天平:XS106DU型,上海精密仪器仪表有限公司;

台式高速冷冻离心机:75002420型,美国Thermo Fisher公司;

电热恒温鼓风干燥箱:101-O-S型,上海跃进医疗器械有限公司;

加热型磁力搅拌器:MS-H280-Pro型,大龙兴创实验仪器股份公司;

数控超声清洗器:KH-400KDB型,昆山禾创超声仪器有限公司;

X射线衍射仪:Bruker D8 Advance型,德国Bruker公司;

透射电子显微镜:Tecnai 12型,荷兰Philips公司;

X电子能谱仪:ESCALAB 250XI型,美国Thermo公司;

圆二色谱仪:J-1500型,日本Jasco公司;

紫外分光光度计:UV-2600型,日本岛津公司;

正置显微镜:LEICA DM4 B型,德国徕卡公司;

扫描电子显微镜:Regulus8100型,日本日立公司。

1.2 试验方法

1.2.1 手性纳米金改性TiO₂复合材料的制备

(1) 手性金的制备:采用柠檬酸还原法。取100 mL王水浸泡并清洗干净的锥形瓶,分别加入48.75 mL超纯水和1.25 mL 4 mg/mL氯金酸(HAuCl₄)水溶液,280 ℃、880 r/min下搅拌加热至沸腾后,快速加入1 mL 12 mg/mL柠檬酸三钠溶液,待溶液变为酒红色后停止加热,继续搅拌冷却至室温。取5 mL已合成的Au NPs母液于10 mL离心管中,加入0.3 mL 6 mg/mL氢氧化钠溶液调节pH,加入4 μL 20 mg/mL巯基一聚乙二醇溶液快速振荡,随后立即加入14 μL 15 mg/mL *D*-cys溶液,持续振荡2 h,得到*D*-cys/Au NPs纳米颗粒,溶液经11 200 r/min离心20 min,除去上清液,采用超纯水将沉淀重悬以备。

(2) *D*-cys/Au NPs-TiO₂的制备:采用光沉淀法。取250 mg TiO₂粉末置于45 mL超纯水中,超声分散10 min得到悬浮液,加入一定体积*D*-cys/Au NPs溶液,于紫外灯下搅拌2 h,将得到的沉淀用超纯水洗涤3次,60 ℃烘箱中过夜干燥,得到不同*D*-cys/Au NPs含量的*D*-cys/Au NPs-

TiO₂粉末。

1.2.2 灰霉菌的活化与传代 将原菌种接种于冷却凝固的PDA平板上活化,待长满后取培养基上直径为5 mm的菌饼接种于PDA培养基上进行传代。活化的菌种用50%甘油保存,并于-80℃冰箱中贮藏备用。

1.2.3 孢子悬浮液的制备 取灰葡萄孢霉直径为5 mm的菌饼接种于PDA平板上,28℃恒温培养7 d,长满后加入5 mL 0.9%的无菌生理盐水,使用无菌铁勺缓慢刮取琼脂表面,用4层无菌纱布过滤,取滤液,使用血细胞计数板结合生理盐水调节孢子悬液浓度至 1×10^6 孢子/mL,现配现用。

1.2.4 手性纳米金颗粒(DA)添加量优化 取250 mg TiO₂粉末置于45 mL超纯水中,超声分散10 min得到悬浮液,分别加入0,10,20,40,60,80,100 μ L的D-cys/Au NPs溶液,于紫外灯下搅拌2 h,将得到的沉淀用超纯水洗涤3次,60℃烘箱中过夜干燥,得到不同D-cys/Au NPs含量的DAT粉末。分别称取一定量的含不同浓度D-cys/Au NPs的DAT复合材料与PDA培养基混合均匀,接种灰霉菌光照12 h后,于28℃进行培养。

1.2.5 培养基中改性TiO₂质量浓度优化 分别称取一定量的纳米TiO₂(T)、手性纳米金改性TiO₂复合材料(DAT)与PDA培养基混合均匀,制成含不同材料、不同质量浓度的培养基,培养基中材料质量浓度分别为0,0.5,1,2,5,10,15 mg/mL,以不加材料的培养基作为对照,121℃灭菌25 min,冷却后使用。

1.2.6 光照时间优化 采用超净台内LED灯,功率为18 W,光照时间分别为0,4,8,12,24,36,48 h。

1.2.7 菌落直径测定 在凝固的PDA平板(直径为90 mm)中央接种直径为5 mm的菌饼,含菌丝的一面朝下,光照后将培养基倒置放入28℃培养箱中培养,第3天采用十字交叉法记录菌落直径并计算抑菌率,每组重复3次。

1.2.8 菌丝生物量测定 配制100 mL PDB,121℃灭菌25 min,加入2 mL处理后的孢子悬液,于25℃、150 r/min摇床中振荡培养,8 000 r/min离心15 min,弃去上清液,称量沉淀,测量菌丝湿重。

1.2.9 核酸蛋白质泄露量测定 在100 mL灭菌的PDB中加入2 mL处理后的孢子悬液,25℃、150 r/min摇床中振荡培养,8 000 r/min离心15 min,取上清液,以蒸馏水为参照,测定260,280 nm处吸光度值以评估泄露情况。

1.2.10 菌丝形态 取在PDB培养基中生长72 h的菌丝,4℃下用2.5%的戊二醛固定液(pH为7.2~7.4)固定12 h,染色、固定,20 μ m下观察菌丝形态。

1.3 数据处理

所有试验均独立重复3次,结果以平均值 $\pm$ 标准差表示,用SPSS 26软件进行单因素方差分析, $P < 0.05$ 为差异

显著,用Origin 2021软件绘图。

2 结果与分析

2.1 试验原理

试验以具有光催化活性的DAT为抑菌材料,如图1所示,DAT在200~250 nm处出现CD峰,D-cys成功修饰在Au NPs表面,D-cys/Au NPs均匀分散并紧密地沉积在TiO₂表面,不发生聚集,当DAT暴露于自然光下时,由于D-cys/Au NPs的局域表面等离子体共振(LSPR)效应,其表面的e⁻转移至新的激发态费米能级,从而具有足够的能量克服肖特基势垒,注入到TiO₂的导带(CB)。此外,TiO₂价带(VB)中的e⁻激发跃迁至CB,并在VB中产生正空穴^[15],D-cys可以提取产生的正空穴,并在VB中产生h⁺。当e⁻注入吸附在DAT表面的氧时,形成O₂^{·-},进一步与H⁺、e⁻反应生成·OH和OH⁻^[16]。同时产生的h⁺可以与H₂O反应生成·OH和H⁺,也可以与OH⁻生成额外的·OH。最后,生成的O₂^{·-}和·OH可以破坏灰霉菌的细胞膜,导致核酸、蛋白质泄露,从而抑制灰霉菌的生长、繁殖。

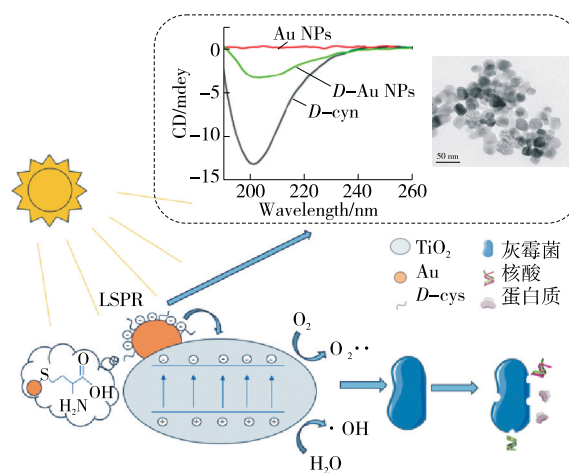


图1 DAT抑菌机理

Figure 1 Antibacterial mechanism of DAT

2.2 抑菌条件优化

2.2.1 手性纳米金颗粒(D-cys/Au NPs)添加量 菌落直径越小,材料的抑菌效果越好。由图2可知,随着DA添加量的增加,菌落直径先减小后增大,但不同DA添加量的复合材料组菌落直径均小于对照组($P < 0.05$),可能是金纳米颗粒表面带正电荷可以吸附在细菌表面,导致胞内失衡,细胞膜被破坏,DNA、蛋白质等内容物流出,细菌死亡^[17-18]。当DA添加量为80 μ L时,灰霉菌菌落直径最小,抑菌效果最好,与其他组均存在显著差异($P < 0.05$)。当DA添加量为80 μ L时,抑菌率最高(37.79%)、菌落最小。综上,DA添加量为80 μ L时抑菌效果最佳。

2.2.2 培养基中改性TiO₂质量浓度 纳米二氧化钛具有光催化抗菌性能,当二氧化钛经紫外线光照后,吸收光子

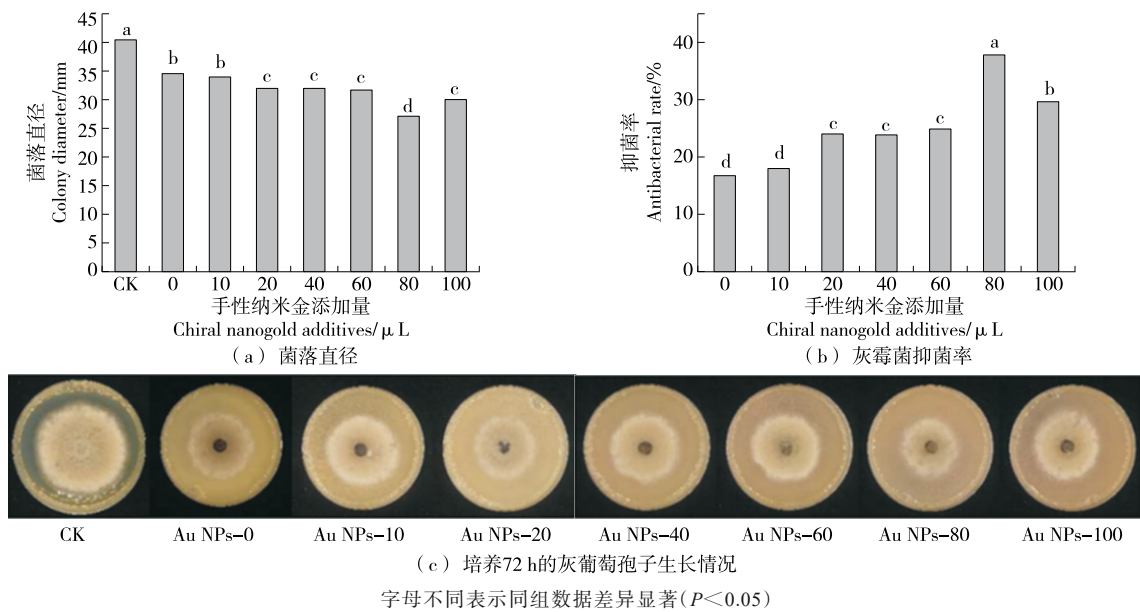
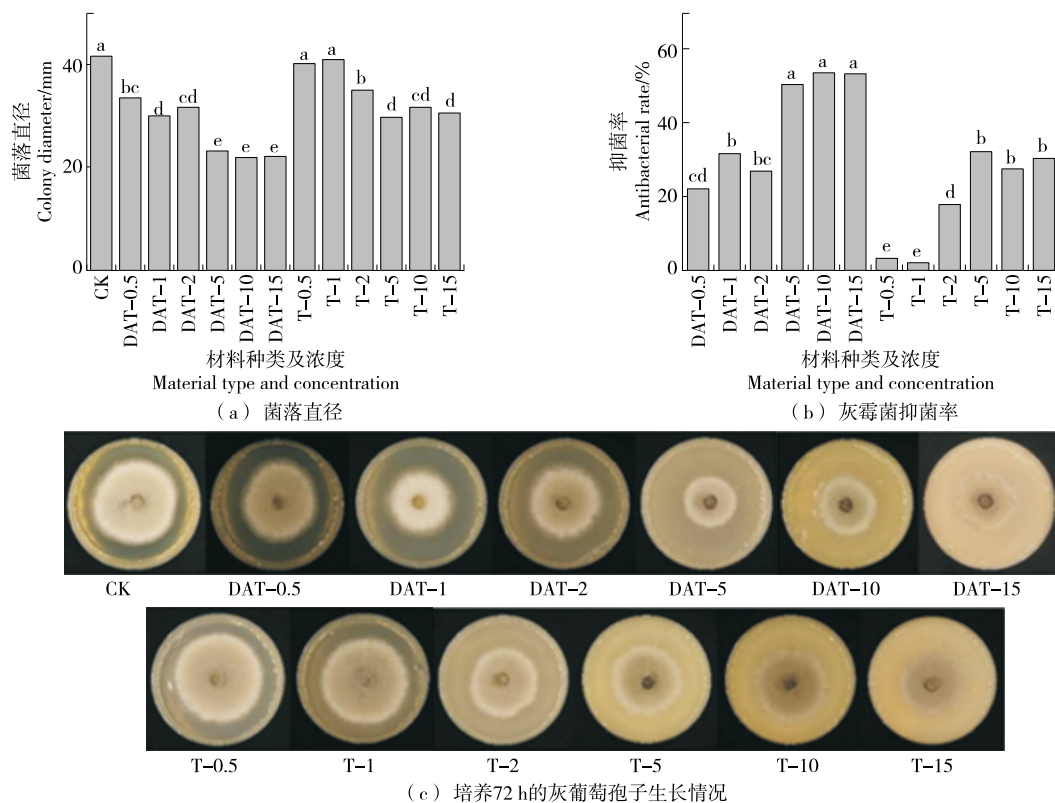


图2 手性纳米金添加量优化

Figure 2 Optimization of chiral nano-gold additions

能量使价带的电子向导带跃迁形成电子—空穴对后作用于氧气或水等,产生化学性质较活泼的氢氧自由基及超氧化物阴离子自由基,且这些活性基团能将大多数有机物分

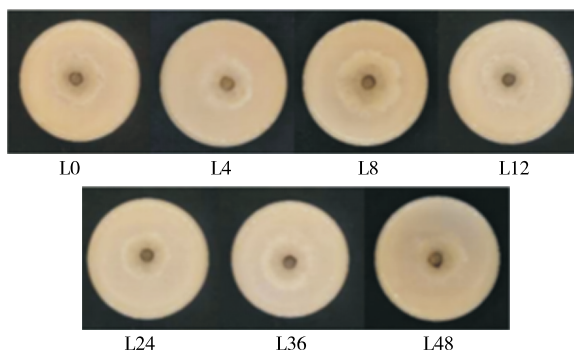
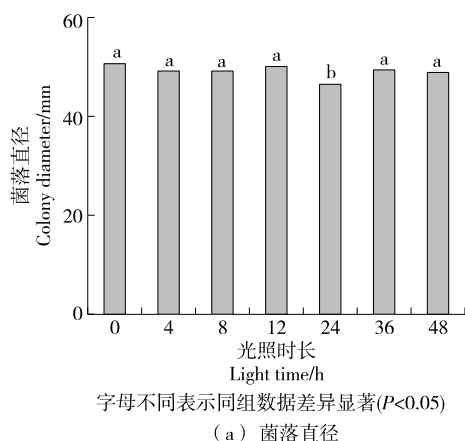
解,将细菌灭亡后释出的内毒素等脂类物质分解为无毒副作用的水、二氧化碳及无机小分子等,不产生细菌耐药性^[19-20]。由图3可知,当DTA质量浓度 $>5\text{ mg/mL}$ 时,菌

图3 改性TiO₂质量浓度优化Figure 3 Optimization of modified TiO₂ mass concentration

落直径达到最小值,与对照组及更低浓度添加量组存在显著差异($P<0.05$);T组表现出相同的变化。当DAT和T质量浓度为5,10,15 mg/mL时,抑菌率分别为50.48%,53.64%,53.34%,差异不显著,可能是因为提高光催化剂的用量可以提高活性物质的数量,从而提高光催化降解活性,但持续提高会降低溶液的透光率,使光催化效率达到平衡。因此,当DTA质量浓度 >5 mg/mL时,抑菌效果最好,从经济

方面考虑,DAT复合材料的质量浓度为5 mg/mL。

2.2.3 光照时间 菌落直径与抑菌率呈现负相关的趋势,菌落直径越小,抑菌效果越好。如图4所示,当光照时间为24 h时,菌落直径显著低于其他组($P<0.05$)。不同光照时间下所生长的菌落直径肉眼差异较小,可能与试验所采用的光源、光照方式、材料与灰霉菌的接触方式等有关,后续可在此基础上进一步优化。



L0、L4、L8、L12、L24、L36、L48分别表示菌饼接种于培养基后,培养皿倒置光照0,4,8,12,24,36,48 h后,再于28 °C培养箱中倒置培养

(b) 培养72 h的灰葡萄孢子生长情况

图4 光照时间优化

Figure 4 Optimization of light exposure time

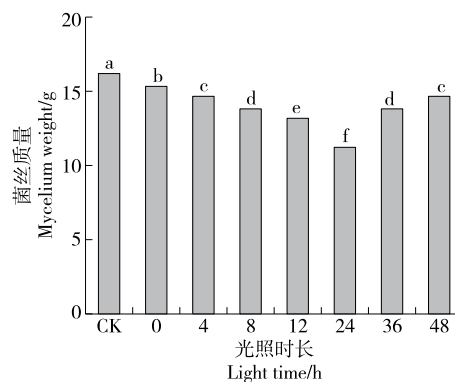
综上,当手性纳米金颗粒添加量为80 μ L、DAT质量浓度为5 mg/mL、光照时间为24 h时,抑菌效果最好。

2.3 菌丝生物量

由图5可知,经光照的试验组菌丝质量均显著低于对照组($P<0.05$),可能是纳米金以及手性氨基酸掺入TiO₂晶体结构中,改变了TiO₂的光响应范围,提高了光利用效率^[21]。随着光照时间的增加,菌丝生物量先减小后增大,当光照时间为24 h时,菌丝生物量最小,与其他组间差异显著($P<0.05$),对灰霉菌的抑菌效果最好,与光照时间优化的结论基本一致。

2.4 核酸、蛋白质泄露量

核酸与蛋白质在确保真菌细胞健康成长、维持细胞内环境的稳定性以及新陈代谢过程中起到关键作用。当细胞膜遭受损害时,细胞内的核酸和蛋白质可能会发生泄露现象。由图6可知,对照组OD(260 nm)值及OD(280 nm)值均显著低于处理组,其中L24组OD(260 nm)值及OD(280 nm)值显著高于其他组($P<0.05$),细菌核酸、蛋白质泄露量最多,细胞膜损坏严重,具有较好的抑菌效果,可能是由于手性纳米金改性后TiO₂光利用率提高,具有较好的光催化性能,光催化反应过程中产生的ROS等活性物质通过细胞膜中脂质以及蛋白质的氧化,破坏这些分子的构象结构和物理化学性质,导致细菌细胞膜在能量代谢功能水平上以及机械结构功能水平上的



字母不同表示同组数据差异显著($P<0.05$)

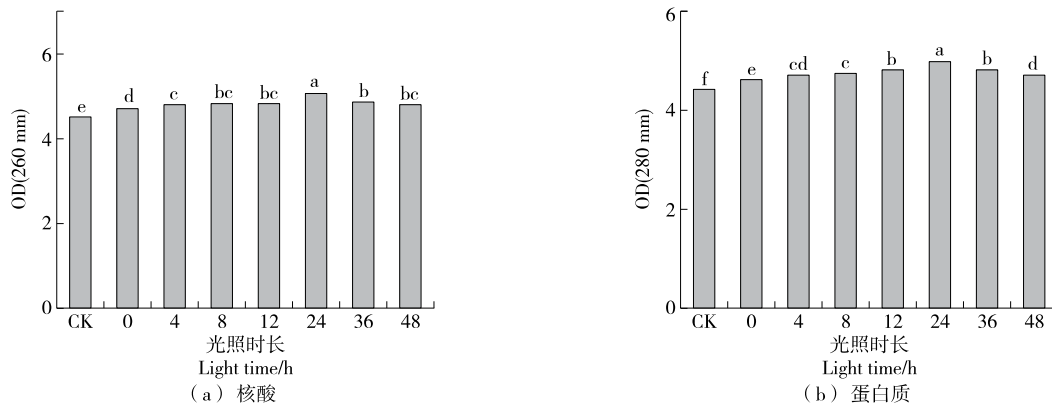
图5 不同光照时间下菌丝生物量

Figure 5 Mycelial biomass at different light exposure durations

双重损伤,从而使细胞内容物流出,细菌新陈代谢紊乱,细菌死亡^[22-23]。

2.5 菌丝形态

由图7可知,对照组的菌体表面光滑,菌丝大小较为均匀、饱满,而经DAT处理后的菌丝表面粗糙、有沟壑,菌丝粗细不一致且出现皱缩、破损等情况,可能是因为材料在光催化下产生一系列活性氧物质,破坏了脂类、蛋白质等物质,导致菌丝结果破坏^[24]。因此,该复合材料能破坏灰霉菌的菌丝结构,抑制灰霉菌菌丝的繁殖。



字母不同表示同组数据差异显著 ($P < 0.05$)

图6 不同光照时间下核酸和蛋白质泄漏量

Figure 6 Nucleic acid and protein leakage at different light exposure durations

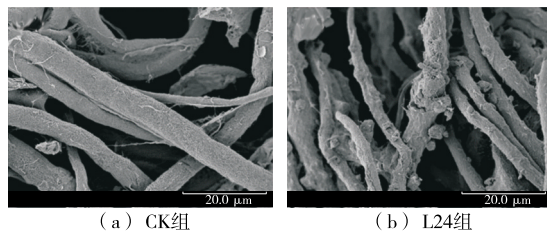


图7 灰霉菌菌丝的SEM图

Figure 7 SEM of *Botrytis cinerea* mycelium

3 结论

试验表明,手性纳米金改性二氧化钛复合材料能有效抑制番茄中灰霉菌的生长,当复合材料质量浓度为5 mg/mL、金纳米添加量为80 μL、光照时间为24 h时,抑菌效果最佳,抑菌率达到53.64%。相较于对照组,经复合材料处理后灰霉菌菌丝表面粗糙、粗细不一致且出现皱缩、破损等情况,可有效抑制菌丝生物量的生长,破坏灰霉菌的细胞膜,从而导致核酸和蛋白质渗出。虽然手性纳米金改性二氧化钛复合材料可以抑制灰霉菌的生长,但是抑菌率有限,后续可以将其与其他方式联合使用,以进一步提高抑菌率,如低温等离子体处理等。

参考文献

- [1] CHENG J R, MILLER B, BALBUENA E, et al. Lycopene protects against smoking-induced lung cancer by inducing base excision repair[J]. *Antioxidants*, 2020, 9(7): 643.
- [2] PATARO G, CARULLO D, FALCONE M, et al. Recovery of lycopene from industrially derived tomato processing by-products by pulsed electric fields-assisted extraction[J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2020, 63: 102369.
- [3] 高雅. 外源硒和硅对番茄生长发育及番茄灰霉病的抗性作用
- 机制研究[D]. 雅安: 四川农业大学, 2023: 3-4.
- GAO Y. Study on the mechanism of exogenous selenium and silicon on tomato growth and development and resistance to tomato gray mold[D]. Ya'an: Sichuan Agricultural University, 2023: 3-4.
- [4] 胡永静, 叶欣悦, 须文. 折耳根提取液对番茄灰霉菌的抑菌活性分析[J]. *蔬菜*, 2022(11): 44-49.
- HU Y J, YE J Y, XU W. Analysis of the antibacterial activity of the extract from *houptuynia cordata* on inhibition of *botrytis cinerea* of tomato[J]. *Vegetables*, 2022(11): 44-49.
- [5] 周宝利, 尚森, 孟思达, 等. 蛇床子提取物对番茄灰霉菌的抑制效果[J]. *西北农业学报*, 2012, 21(2): 137-141.
- ZHOU B L, SHANG M, MENG S D, et al. Inhibitory effects of fructus *cnidii* extracts on tomato *Botrytis cinerea*[J]. *Acta Agriculturae Boreali-occidentalis Sinica*, 2012, 21(2): 137-141.
- [6] 王方方, 付清泉, 史学伟, 等. 灰霉病致病机理及其防治措施研究进展[J]. *中国果菜*, 2024, 44(1): 47-53.
- WANG F F, FU Q Q, SHI X W, et al. Research progress on the pathogenesis and control measures of grey mould[J]. *China Fruit & Vegetable*, 2024, 44(1): 47-53.
- [7] 张相国. 不同杀菌剂对西红柿灰霉病的防治效果比较[J]. *中国农业文摘*, 2023, 35(4): 17-21.
- ZHANG X G. Comparison of control effects of different fungicides on tomato gray mold[J]. *Agricultural Science and Engineering in China*, 2023, 35(4): 17-21.
- [8] 裴艳刚, 朱宇航, 岁立云, 等. 四川猕猴桃灰霉菌对4种杀菌剂的抗药性检测[J]. *植物保护*, 2021, 47(4): 180-185.
- PEI Y G, ZHU Y H, SHUI Y L, et al. Detection of the resistance of *Botrytis cinerea* from kiwifruit to four fungicides in Sichuan [J]. *Plant Protection*, 2021, 47(4): 180-185.
- [9] HUA C Y, KAI K, BI W L, et al. Curcumin induces oxidative stress in *Botrytis cinerea*, resulting in a reduction in gray mold decay in kiwifruit[J]. *Journal of Agricultural and Food*

- Chemistry, 2019, 67(28): 7 968-7 976.
- [10] 林正远. 光催化纳米二氧化钛材料及其应用[J]. 中国新通信, 2019, 21(1): 226-227.
- LIN Z Y. Photocatalytic nanometer titanium dioxide material and its application[J]. China New Telecommunications, 2019, 21(1): 226-227.
- [11] 张江涛, 朱光明, 吴海林, 等. 铜负载二氧化钛复合材料的制备及其抗菌性能[J]. 材料科学与工程学报, 2016, 34(6): 884-889, 922.
- ZHANG J T, ZHU G M, WU H L, et al. Preparation of copper loaded titanium dioxide composites and its antibacterial properties[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2016, 34(6): 884-889, 922.
- [12] QIU L, YANG H H, LEI F, et al. Studies on the bacteriostasis of nano-silver on the pathogenic fungus *Botrytis cinerea* from ill plants[J]. Applied Mechanics and Materials, 2014, 651/652/653: 352-361.
- [13] XU Y L, WANG H X, ZHANG M, et al. Plasmon-enhanced antibacterial activity of chiral gold nanoparticles and in vivo therapeutic effect[J]. Nanomaterials, 2021, 11(6): 1 621.
- [14] CUI M T, WANG H, FAN X, et al. Photocatalytic degradation of four organophosphorus pesticides in aqueous solution using D-cys/Au NPs modified TiO₂ by natural sunlight[J]. Applied Surface Science, 2024, 663: 160197.
- [15] 王彦梅. 硅藻土与微晶白云母负载纳米 TiO₂ 光催化降解亚甲基蓝[D]. 成都: 成都理工大学, 2010: 34.
- WANG Y M. Photocatalytic degradation of methylene blue solution by titania supported on diatomite and micro-crystal muscovite[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2010: 34.
- [16] SCHNEIDER J, MATSUOKA M, TAKEUCHI M, et al. Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials [J]. Chemical Reviews, 2014, 114(19): 9 919-9 986.
- [17] SLAVIN Y N, ASNIS J, HÄFELI U O, et al. Metal nanoparticles: understanding the mechanisms behind antibacterial activity[J]. Journal of Nanobiotechnology, 2017, 15(1): 65.
- [18] ZHAO X H, JIA Y X, LI J J, et al. Indole derivative-capped gold nanoparticles as an effective bactericide *in vivo*[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(35): 29 398-29 406.
- [19] HAMID N, TELGI R L, TIRTH A, et al. Titanium dioxide nanoparticles and cetylpyridinium chloride enriched glass-ionomer restorative cement: a comparative study assessing compressive strength and antibacterial activity[J]. The Journal of Clinical Pediatric Dentistry, 2019, 43(1): 42-45.
- [20] ELSAKA S E, HAMOUDA I M, SWAIN M V. Titanium dioxide nanoparticles addition to a conventional glass-ionomer restorative: influence on physical and antibacterial properties [J]. Journal of Dentistry, 2011, 39(9): 589-598.
- [21] 柳准, 徐启杰, 张莉莉, 等. TiO₂/Cu 复合材料的光催化降解和抗菌性能研究及机理分析[J]. 化工新型材料, 2023, 51(9): 209-212, 219.
- LIU Z, XU Q J, ZHANG L L, et al. Studies on the photocatalytic degradation and antimicrobial properties of TiO₂/Cu composite as well as the mechanism[J]. New Chemical Materials, 2023, 51(9): 209-212, 219.
- [22] AKHAVAN O, CHOBTASHANI M, GHADERI E. Protein degradation and RNA efflux of viruses photocatalyzed by graphene-tungsten oxide composite under visible light irradiation[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(17): 9 653-9 659.
- [23] 王鹏鸽, 张静, 王震宇, 等. 光催化反应中活性氧物种产生及抗菌机制研究[J]. 地球环境学报, 2023, 14(5): 539-556.
- WANG P G, ZHANG J, WANG Z Y, et al. Generation and antimicrobial mechanisms of reactive oxygen species in photocatalysis[J]. Journal of Earth Environment, 2023, 14(5): 539-556.
- [24] 李园. 改性 TiO₂ 纳米管阵列光催化抑制青霉菌研究[D]. 广州: 华南农业大学, 2016: 32-33.
- LI Y. Study on photocatalytic inhibition of penicillium by modified TiO₂ nanotube arrays[D]. Guangzhou: South China Agricultural University, 2016: 32-33.