

氨基功能化抗菌碳量子点的制备及抗菌性能研究

崔方超¹, 周闪闪¹, 王当丰¹, 檀茜倩¹, 李秋莹¹, 李婷婷², 励建荣¹

(1.渤海大学 a.食品科学与工程学院 b.生鲜农产品贮藏加工及安全控制技术国家地方联合工程研究中心, 辽宁 锦州 121013; 2.大连民族大学 生命科学学院, 辽宁 大连 116600)

摘要: **目的** 以精胺、多巴胺为原材料合成氨基功能化抗菌碳量子点, 为进一步将其应用于食源性致病菌消除领域提供参考。**方法** 利用精胺、多巴胺通过热解法合成精胺碳点、多巴胺碳点和精胺/多巴胺碳点 (SPM-CDs、DA-CDs、SPM/DA-CDs), 通过透射扫描电镜, X 射线光电子能谱、红外光谱、Zeta 电位、紫外光谱和荧光光谱对碳点进行表征, 选取食源性致病菌金黄色葡萄球菌和大肠杆菌作为供试菌株, 采用微量肉汤稀释法研究碳点及前体物的抗菌性能。**结果** SPM-CDs、DA-CDs、SPM/DA-CDs 的分散性好, 平均粒径分别为 (4.25±0.89)、(3.90±0.67)、(4.0±0.96) nm; 在 365 nm 紫外灯照射下 3 种碳点均能发出荧光, 表面都带有较高的正电荷并且含有 C=C、C—O、O—H 等化学键; 抗菌实验表明, SPM/DA-CDs 对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌抑制效果显著, 最小抑菌质量浓度分别为 0.25 mg/mL 和 0.5 mg/mL, 而 SPM-CDs、DA-CDs 和前体物对 2 种菌的抑制效果较差; SEM 结果表明碳点能造成细菌表面凹陷、破裂, 从而导致细菌死亡。**结论** 本研究合成的氨基功能化抗菌碳点具有优异的抗菌效果, 有望应用于食源性致病菌的防治领域, 降低食品中致病菌带来的安全隐患, 保障食品安全和人类身体健康。

关键词: 碳量子点; 热解法; 食源性致病菌; 抗菌; 抗菌机制

中图分类号: O613.71 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2023)05-0121-09

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.05.016

Preparation and Antibacterial Properties of Amino Functionalized Antibacterial Carbon Quantum Dots

CUI Fang-chao¹, ZHOU Shan-shan¹, WANG Dang-feng¹, TAN Xi-qian¹,
LI Qiu-ying¹, LI Ting-ting², LI Jian-rong¹

(1. a. College of Food Science and Engineering b. National & Local Joint Engineering Research Center of Storage, Processing and Safety Control Technology for Fresh Agricultural and Aquatic Products, Bohai University, Liaoning Jinzhou 121013, China; 2. College of Life Science, Dalian Minzu University, Liaoning Dalian 116600, China)

ABSTRACT: The work aims to synthesize amino-functionalized antibacterial carbon quantum dots with spermine and dopamine as raw materials, to provide reference for their further application in elimination of foodborne pathogens. Spermine carbon dots, dopamine carbon dots and spermine/dopamine carbon dots (SPM-CDs, DA-CDs, SPM/DA-CDs) were synthesized by pyrolysis of spermine and dopamine. The carbon dots were characterized by transmission scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, infrared spectroscopy, zeta potential, ultraviolet spectroscopy and

收稿日期: 2022-08-10

基金项目: 国家重点研发计划课题 (2019YFD0901702)

作者简介: 崔方超 (1989—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为水产品贮藏加工及安全控制。

通信作者: 李婷婷 (1978—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为水产品贮藏、加工及质量安全控制; 励建荣 (1964—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为生鲜食品贮藏加工及食品安全。

fluorescence spectroscopy. Foodborne pathogenic bacteria *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* were selected as the test strains. The antibacterial properties of carbon dots and their precursors were studied by the micro broth dilution method. The results showed that SPM-CDs, DA-CDs and SPM/DA-CDs had good dispersion, with average particle sizes of (4.25 ± 0.89) , (3.90 ± 0.67) and (4.0 ± 0.96) nm, respectively. Under the irradiation of 365 nm UV lamp, the three carbon spots could emit fluorescence, and the surface had high positive charge and contained chemical bonds such as C=C, C—O, O—H; The antibacterial experiment showed that SPM/DA-CDs had significant inhibitory effect on *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*, and the minimum inhibitory concentration was 0.25 mg/mL and 0.5 mg/mL respectively, while SPM-CDs, DA-CDs and precursors had poor inhibitory effect on the two bacteria; SEM results showed that the carbon spots could cause the bacterial surface depression and rupture, leading to the death of bacteria. The amino functionalized antibacterial carbon dots synthesized in this work have superior antibacterial effect and are expected to be applied to the prevention and treatment of foodborne pathogens, reduce the potential safety hazards caused by pathogenic bacteria in food, and ensure food safety and human health.

KEY WORDS: carbon quantum dots; pyrolysis method; foodborne pathogenic bacteria; antibacterial; antibacterial mechanism

食源性致病菌是影响食品安全的最主要原因^[1], 每年全球食源性疾病导致 42 万人死亡, 有 70% 以上食源性疾病患者是由于食物或饮用水中的微生物感染所致^[2], 因此, 解决食源性疾病问题首先要消灭致病菌。近年来, 由于抗生素的广泛使用, 使许多细菌产生了耐药性, 使情况变得更加恶劣, 因此, 急需找到一种新型抗菌药物去维持身体健康和保证食品安全^[3]。

随着纳米科技的发展, 纳米粒子被开发用于抗菌领域。金^[4]、银^[5]、氧化铜^[6]、二氧化钛^[7]等纳米粒子具有优异的抗菌性能, 由于 NPs 高的膜渗透性、多重抗菌效果和能够作为细菌外排泵抑制剂等能力, 不易使细菌产生耐药性, 但是在使用时, 金属和金属氧化物 NPs 会释放出金属离子, 对哺乳动物细胞造成损伤^[8-9], 因此, 需要开发一种有效、安全且不易引起细菌耐药性的新型抗菌物质。

碳量子点(碳点)是一类新型零维纳米材料, 平均粒径小于 10 nm。因其尺寸小、易于合成、荧光性能优异和生物相容性好等优点而备受关注^[10], 这些特点使碳点能够应用于催化剂^[11]、药物递送^[12]、细胞成像^[13]、光动力治疗^[8]、生物传感^[14]等多个领域。碳点的合成方法根据碳源不同可分为“自上而下”和“自下而上”2 种方法^[15]。“自上而下”的合成方法是以大型富含碳的材料为碳源, 利用物理化学方法包括化学氧化^[16]、激光烧蚀^[17]等将其分解, 然后利用物理方法剥离出碳点。“自下而上”的合成方法则用小的前体物质通过水热法^[3]、热分解法^[18]、微波法^[15]等方法合成碳点。有研究表明, 碳点的抗菌性能好, 不会使细菌产生耐药性^[18], 与金属纳米粒子相比, 碳点的细胞毒性更低^[19], 因此碳点在抗菌方面的研究越来越多。碳点有多种抗菌机制, 包括产生活性氧^[20]、抑制细菌细胞壁合成^[21]、破坏细菌 DNA^[22]等。碳点表面有丰富的活性官能团, 在碳点表面修饰特异性基团可以提

高其抗菌性能。郁静雯等^[23]对合成的碳点进行氟化修饰, 抗菌实验表明修饰后的碳点抗菌性能有显著提高。Chen 等^[24]用光敏剂姜黄素对碳点进行修饰, 修饰后的碳点能够光动力灭活副溶血弧菌并且能清除生物被膜。

碳点合成来源多样, 如蛋白质^[25]、细菌^[26]、蛋清^[27]和蜂蜜^[28]等物质都可以用来合成碳点。不同的前体赋予碳点不同的理化和功能特性^[29]。有机碳源的碳点可通过多种方法制备, 碳点会与合成它的有机试剂具有相似性, 但是当反应温度过高时, 相似性就消失了; 纳米碳粉和石墨是合成碳点最常用的无机碳源。石墨制备的碳量子点具有过氧化物酶活性, 可催化 H_2O_2 分解并生成羟基自由基^[30]; 与合成碳源相比, 天然碳源具有生态友好、经济高效、易得到等优点^[31-32]。碳点与其天然碳源的相似性主要是由于氧、氮、磷等杂原子的存在。杂原子存在的差异导致天然来源的碳点具有不同的性质。Li 等^[33]使用赖氨酸和精氨酸通过热解法一步合成碳点, 该碳点具有良好的抗菌和抑制生物被膜的效果, 而且无细胞毒性, 并且对哺乳动物组织修复有促进效果。Wang 等^[21]利用双季铵盐通过水热法合成了碳点, 合成的碳点对抗性金黄色葡萄球菌具有显著的抑制效果, 并且能抑制和清除生物被膜。Zhao 等^[34]利用二甲基二烯丙基氯化铵和葡萄糖合成了季胺化碳点, 通过实验证明, 该碳点具有优异的抗菌性能, 在混合菌感染创面小鼠模型中, 碳点能明显恢复小鼠体重, 显著降低严重感染导致小鼠死亡, 促进感染创面恢复愈合, 因此, 选用碳点进行抗菌方面研究。

本研究以多巴胺和精胺为前体物, 采用热解法合成 3 种氨基功能化抗菌碳点, 通过 TEM、XPS、Zeta 电位、红外光谱、紫外光谱等方法对碳点结构和光学性能进行表征, 采用微量肉汤微量稀释法研究 3 种氨

基功能化碳点对食源性致病菌(金黄色葡萄球菌和大肠杆菌)的抗菌性能,并初步探索抗菌机制。研究发现碳点的抗菌效果随合成材料的改变而发生变化,可以选择合适的材料合成高效抗菌碳点作为抗生素替代品应用于食源性致病菌消除领域。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料:金黄色葡萄球菌(*S.aureus*)、大肠杆菌(*E.coli*),辽宁省渤海大学食品安全重点实验室提供,在 37 °C, 160 r/min 下培养。多巴胺盐酸盐,上海源叶生物科技有限公司;精胺盐酸盐,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;LB 肉汤、LB 营养琼脂,青岛海博生物科技有限公司;氯化钠,福辰化学试剂有限公司。

主要仪器: DHP-9082 电热恒温培养箱,上海齐欣科学仪器有限公司;1000TM 梯度 PCR 仪,美国 BIO-RAD 公司;PowerPac™Basic 电泳仪,美国 BIO-RAD 公司。

1.2 方法

1.2.1 氨基功能化抗菌碳量子点的制备

称取 0.5 g 的精胺和 0.5 g 的多巴胺,1 g 精胺和 1 g 多巴胺分别放入坩埚,各加入 1 mL 的超纯水,放入马弗炉中 250 °C 加热 2 h,待坩埚温度降到室温之后,将 20 mL 的水加到坩埚中并超声 1 h 使固态物质溶解。然后在 12 000 r/min 下离心 1 h,将上清液用 500 u 透析袋透析 5 h,每隔 1 h 换一次水。透析后的碳点溶液置于 4 °C 保存或冻干后使用。

1.2.2 氨基功能化抗菌碳量子点的表征

使用 FEI-Talos F200X 透射电子显微镜(TEM)分析碳点的形貌;使用 NICOLET iS10 傅里叶变换红外光谱仪表征碳点的红外光谱(FTIR);使用 UV-2550 紫外-可见分光光度计记录碳点的紫外吸收光谱;使用 970CRT 型荧光分光光度计测碳点的荧光光谱;使用赛默飞 EscaLab 250Xi X 射线光电子能谱

仪(XPS)测定碳点的元素组成。

1.2.3 氨基功能化抗菌碳量子点的抑菌实验

参考方福玲等^[15]的实验方法,将培养至对数期生物细菌离心去除培养基,用生理盐水洗 3 次后使用。将 10^4 CFU/mL 的菌液与碳点混合,在 160 r/min、37 °C 摇床中培养 3 h,然后吸取 100 μ L 菌液涂布于 LB 营养琼脂,放入 37 °C 培养 16 h。每组 3 个平行,将能完全(>99%)抑制细菌生长的最低浓度定义为最小抑菌浓度(C_{min})。

1.2.4 细菌形态观察(SEM)

参考梅佳林等^[35]的方法,将培养至对数生长期的 *S.aureus* 和 *E.coli* 离心(6 000 r/min, 10 min),并用生理盐水洗 3 次收集菌体,然后将 10^8 CFU/mL 的菌液与碳点混合,使碳点最终浓度为 $1C_{min}$ 、 $2C_{min}$,置于摇床中培养 6 h 后离心,并用生理盐水洗 3 次,以 5 mm×5 mm 的锌片为载体,用体积分数为 2.5%的戊二醛固定 4 h,最后依次用体积分数为 30%、50%、70%、90%、100%的乙醇对锌片梯度洗脱,每个浓度静置处理 15 min,将样品放在室温干燥,将干燥后的锌片进行喷金处理,然后用扫描电镜观察细胞形态。

2 结果与分析

2.1 氨基功能化抗菌碳点的结构形态表征

2.1.1 透射电镜分析

由图 1 的量子点透射电镜观察可知,所得到的 3 种碳点均为类球状,分布均匀,没有聚集。SPM-CDs、DA-CDs、SPM/DA-CDs 平均粒径分别为(4.25 ± 0.89)、(3.90 ± 0.67)、(4.0 ± 0.96) nm。从高分辨 TEM 图像表明 SPM-CDs、DA-CDs、SPM/DA-CDs 有明显的晶格条纹,晶格间距分别为 0.21、0.24、0.26 nm,对应石墨(102)(100)(020)的衍射面^[19],表明成功合成了碳点。超小的粒径可以使碳点通过细胞壁、细胞膜进入细胞,起到杀菌的效果。

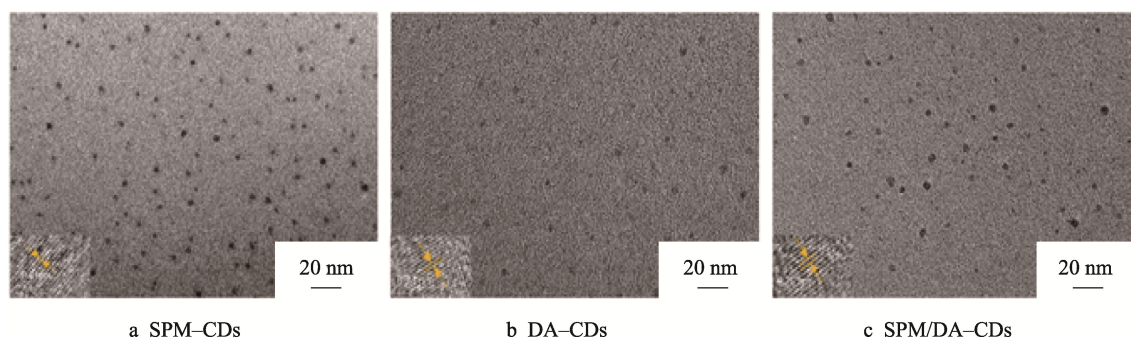


图 1 碳点的透射电镜图像

Fig.1 Transmission electron microscope images of carbon dots

注:左下角插图为碳点 HR-TEM 晶格条纹图像。

2.1.2 红外光谱分析

通过红外光谱对3种碳点表面基团进一步进行分析,从图2可以看出,3种碳点保留了许多前体的化学结构,都在 $3\,300\sim 3\,500\text{ cm}^{-1}$ 有吸收峰,表明3种碳点都含有N—H和O—H,在 $2\,950\text{ nm}^{-1}$ 处的峰是由于C—H的伸缩振动, $1\,610$ 、 $1\,382$ 、 $1\,238\text{ nm}^{-1}$ 分别对应C=C、C—N、C—O拉伸振动峰^[10, 36]。在 $1\,610\text{ nm}^{-1}$ 处,SPM-CDs、DA-CDs、SPM/DA-CDs对应的峰强度逐渐增加,可能是由于石墨化程度的不同所致。从表1中可以看出,3种碳点中SPM/DA-CDs碳元素含量最高,表明SPM/DA-CDs石墨化程度最高。

2.1.3 X射线光电子能谱分析

使用XPS测定了碳点表面的元素组成,由图3a、b、c可以看出,3种碳点主要包含C(285 eV)、N(400 eV)、O(531 eV)3种元素。从高分辨图谱C1s可以看出,3种碳点均含有C—C($284.4\text{ eV}\pm 0.08\text{ eV}$)、C=C($284.2\text{ eV}\pm 0.22\text{ eV}$)、C—O($285.9\text{ eV}\pm 0.26\text{ eV}$)、C—N($285.2\text{ eV}\pm 0.28\text{ eV}$)键,表明3种碳点表面均含有亲水基团。从高分辨图谱N1s可以看出,3种碳点均保留了前体的氨基,DA-CDs和SPM/DA-CDs2种碳点都有吡咯氮和石墨氮结构的形成,表明N原子成功掺杂到碳核

中^[37],SPM-CDs表面酰亚胺键可能是由于精胺在高温条件下发生缩合反应形成的。高分辨O1s显示3种碳点均含有C—O、O—H键。XPS结果与FTIR结果一致。

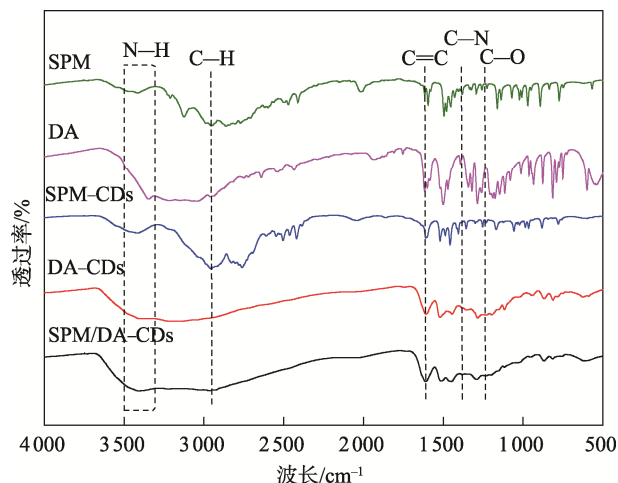


图2 精胺、多巴胺、SPM-CDs、DA-CDs、SPM/DA-CDs的FTIR光谱

Fig.2 FTIR spectra of spermine, dopamine, SPM-CDs, DA-CDs and SPM/DA-CDs

表1 DA-CDs、SPM-CDs、SPM/DA-CDs的元素含量和zeta电位
Tab.1 Element content and zeta potential of DA-CDs, SPM-CDs and SPM/DA-CDs

样品	质量分数/%			Zeta 电位 ($n=3$) /mV
	C1s	O1s	N1s	
DA-CDs	79.71	12.97	7.32	+42.7±2.3
SPM-CDs	74.85	5.92	19.23	+26.5±7.0
SPM/DA-CDs	80.51	10.5	8.99	+29.3±4.0

表1为碳点所含3种元素的具体含量和碳点的电位。由表1可知,3种碳点均带有较高的正电荷,可能是由于碳点表面有大量氨基的存在,高的电位使得碳点的水溶液有一个良好的稳定性,正电荷使碳点能与细菌通过静电作用结合,发挥抗菌作用。碳点的抗菌效果与表面电荷和所带电荷量相关,带正电的碳点的抗菌能力强于带负电和不带电碳点的抗菌能力^[38]。

2.2 氨基功能化抗菌碳点的光学性质

由图4a可以看出,3种碳点在365 nm紫外灯照射下均发出荧光,多巴胺在加入亚精胺后,合成的碳点荧光强度变强。通过紫外-可见吸收光谱(图4b)可以看出,3种碳点在280 nm都有吸收峰,归因于共轭C=C的 $\pi-\pi^*$ 跃迁,在300 nm的吸收峰归因于C—N的 $n-\pi$ 转移^[3, 19]。由荧光光谱可知(图4c),在360 nm的激发波长下,SPM/DA-CDs的荧光强度最强,这与在365 nm紫外灯下看到的结果一致,可能

是由于碳点表面基团的改变和元素的掺杂导致荧光强度的变化。

2.3 氨基功能化抗菌碳量子点抗菌性能测试

以*S.aureus*和*E.coli*为代表菌种,评估3种氨基功能化碳点和前体物的抗菌能力,如图5所示,在相同质量浓度(2 mg/mL)下,SPM/DA-CDs抗菌效果最好,DA-CDs有一定的抗菌效果,而SPM-CDs、精胺和多巴胺没有抗菌效果。

SPM/DA-CD具有显著的抗菌效果,测定了其对于2种菌的最小抑菌浓度。由图6可知,随着碳点浓度的增加,平板上2种菌的菌落数量在逐渐减少,从涂布结果可以得出SPM/DA-CDs对金黄色葡萄球菌的最小抑菌浓度为0.25 mg/mL,对大肠杆菌的最小抑菌浓度为0.5 mg/mL。碳点对2种菌抑制效果的差异可能与细菌细胞壁结构的差异有关。革兰氏阳性菌表面有一层由肽聚糖和磷壁酸构成的单层膜结构,磷壁酸所带的负

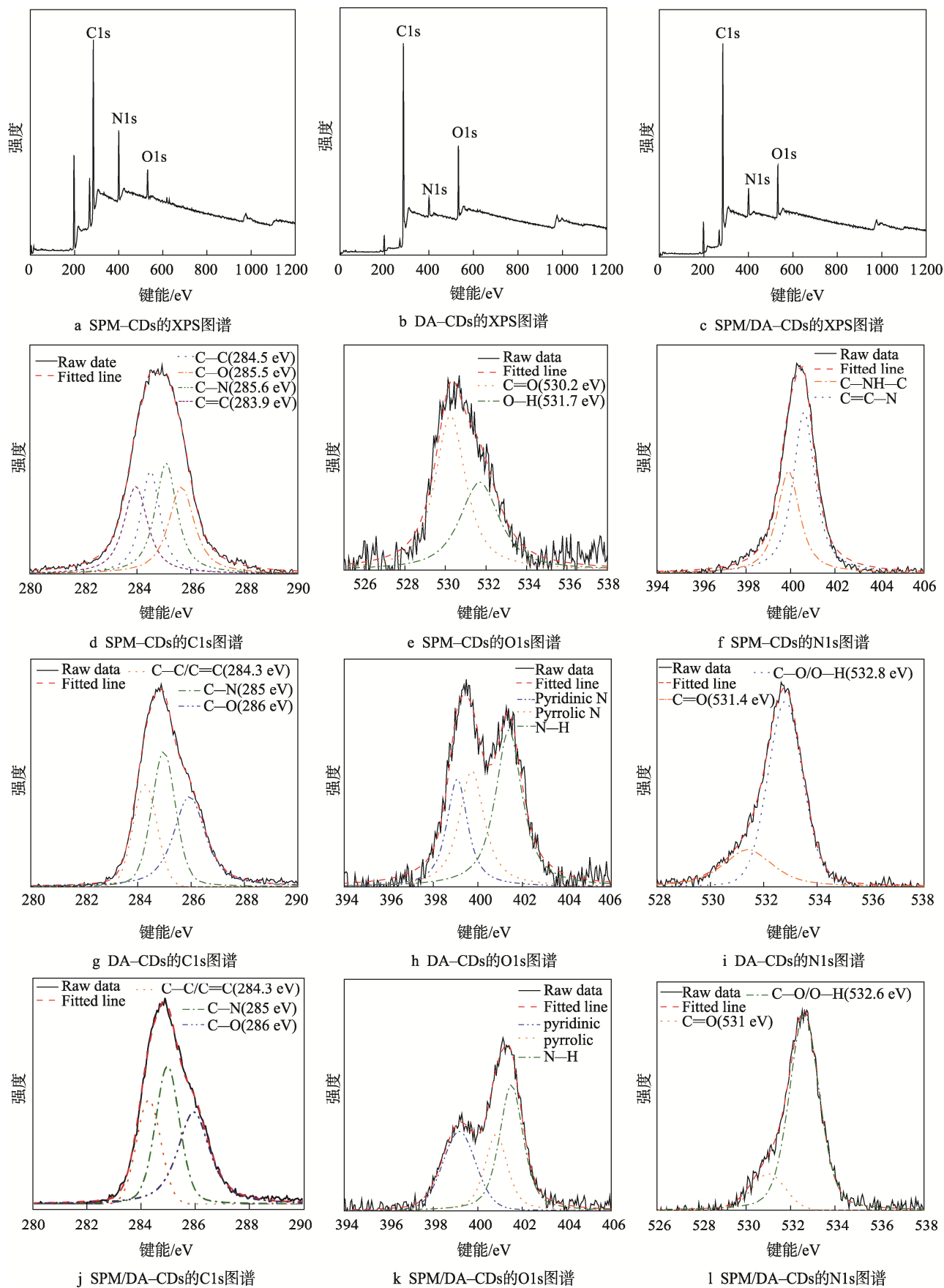


图 3 碳点的 XPS 结果
Fig.3 XPS results of carbon dots

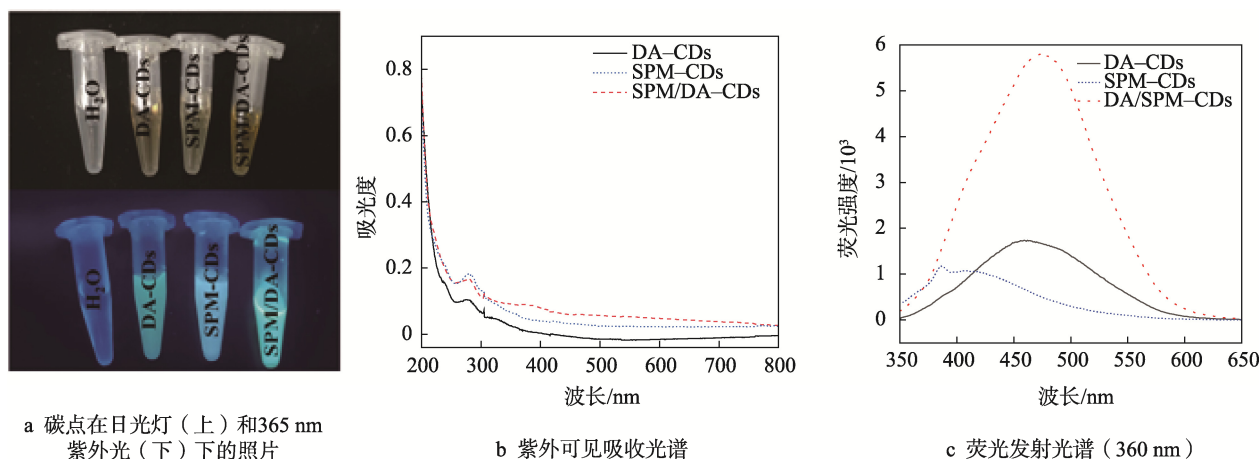
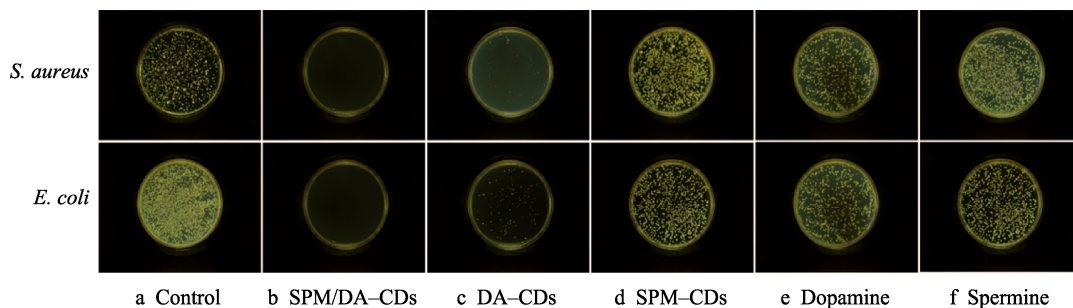
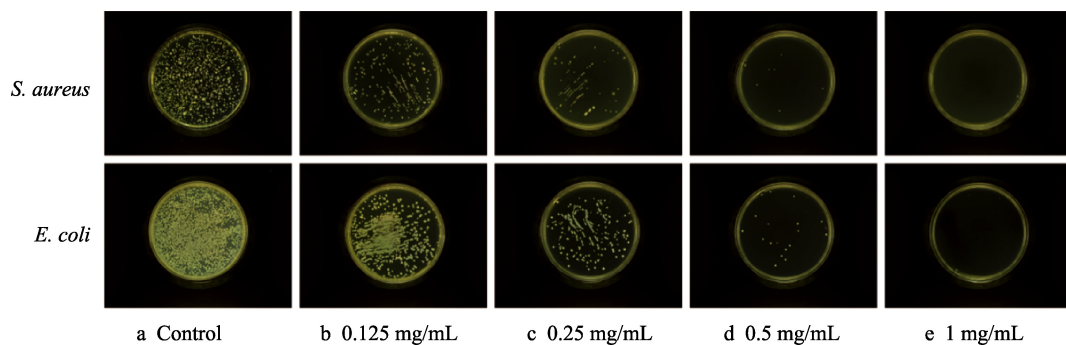


图4 碳点光学性能表征结果

Fig.4 Characterization results of optical properties of carbon dots

图5 对照组和用不同材料处理的 *S.aureus* 和 *E.coli* 在 LB 琼脂板上形成的代表性菌落Fig.5 Representative colonies formed on LB agar plates in control group and *S.aureus* and *E.coli* treated with different materials图6 SPM/DA-CDs 对 *S.aureus* 和 *E.coli* 的最小抑菌浓度Fig.6 MIC of SPM/DA-CDs against *S.aureus* and *E.coli*

电荷使碳点表面的氨基能快速结合,从而破坏细菌细胞壁使细胞内物质泄漏导致细胞死亡。革兰氏阴性菌表面具有双层膜结构,外层含有通过与正价键交联的脂多糖,使碳点与菌的结合较弱^[39-40]。

2.4 抑菌机理

为了探究碳点抗菌机理,使用扫描电镜观察不同浓度 SPM/DA-CDs 处理后的细菌形貌。从图 7 可以看出,碳点处理前,金黄色葡萄球菌和大肠杆菌边缘清晰,细

胞壁完整。金黄色葡萄球菌呈球形结构,大肠杆菌呈杆状结构,而经过碳点处理的细胞膜受到严重破坏,随着碳点浓度的增加,细菌被破坏的程度增大。当碳点浓度为 $1C_{min}$ 时,细胞表面变得粗糙并且出现凹陷,当碳点浓度达到 $2C_{min}$ 时,菌体遭到严重破坏,细菌细胞中内容物流出,由此推测可能由于碳点表面的正电荷使其能快速与带负电的细菌结合,破坏细菌细胞结构,导致细胞内物质泄漏,碳点进入细胞后,也会破坏细菌蛋白质和核酸,最终导致细菌死亡^[41]。

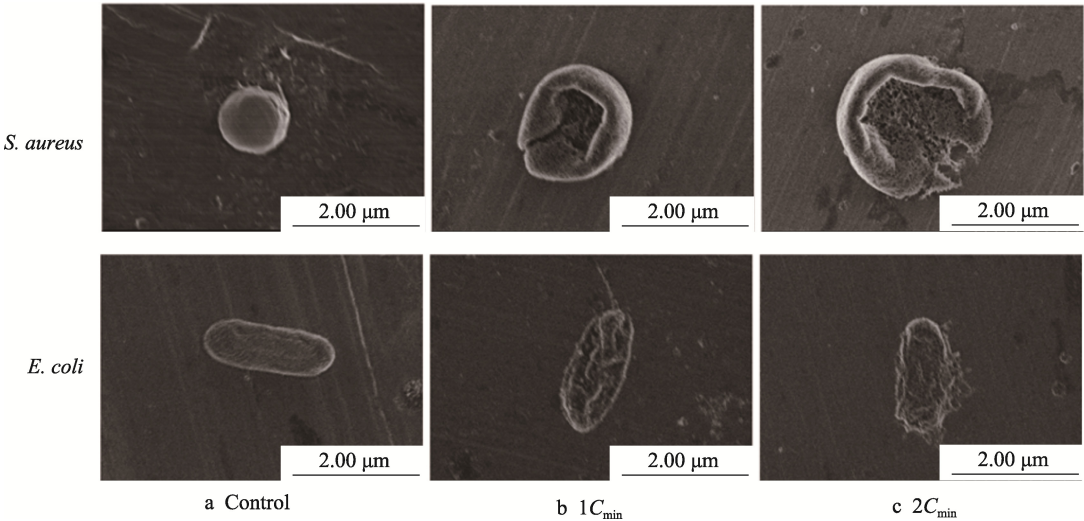


图 7 碳点处理前后 *S.aureus* 和 *E.coli* 的 SEM 图像
Fig.7 SEM images of *S.aureus* and *E.coli* before and after carbon dots treatment

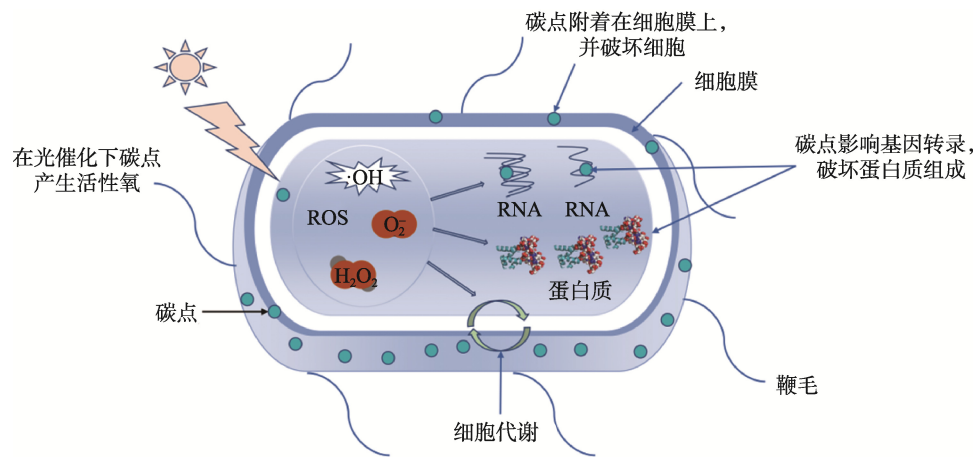


图 8 碳点抗菌机制
Fig.8 Antibacterial mechanism of carbon dots

3 结语

文中以多巴胺和精胺为原料,采用热解法合成了 3 种氨基功能化碳点,并对碳点进行表征。结果显示,SPM-CDs、DA-CDs、SPM/DA-CDs 平均粒径分别为 (4.25±0.89)、(3.90±0.67)、(4.0±0.96) nm, 3 种碳点表面富含 C=C、C-H、N-H 等官能团,碳点表面大量氨基的存在使合成的 3 种碳点在水溶液中都带有较高的正电荷,赋予碳点水溶液良好的稳定性。3 种碳点都具有荧光性能,其中 SPM/DA-CDs 荧光性能最优异,可能是由于亚精胺的加入改变了碳点的表面状态,从而引起了碳点的变化。抑菌实验结果表明,SPM/DA-CDs 对食源性致病菌(金黄色葡萄球菌和大肠杆菌)具有显著的抑制效果,最小抑菌浓度分别为 0.25 mg/mL 和 0.5 mg/mL。根据碳点处理后细菌的扫描电镜结果推测,可能是由于碳点的小尺寸以及表面大量的正电荷使碳点能快速与细菌结合并进入细

菌细胞内,从而破坏细菌细胞结构,造成胞内物质泄漏,导致细菌死亡。根据实验结果可知,SPM/DA-CDs 具有良好的荧光性能和抗菌效果,有望在食源性致病菌防治领域得到应用。

参考文献:

[1] 王海宏, 郑琦, 颜伟强, 等. 电子束辐照抑制几种常见食源性致病菌生长的研究[J]. 食品与生物技术学报, 2021, 40(10): 91-97.
WANG Hai-hong, ZHENG Qi, YAN Wei-qiang, et al. Inhibition of Growth of Several Common Food Borne Pathogens by Electron Beam Irradiation[J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2021, 40(10): 91-97.

[2] 陈沈梁, 霍柯宇, 金宇宁, 等. 食源性疾病食物链溯源快速检测方法综述[J]. 中国卫生检验杂志, 2021, 31(16): 2045-2048.

- CHEN Shen-liang, HUO Ke-yu, JIN Yu-ning, et al. Summary of Rapid Detection Methods for Food Chain Traceability of Food-Borne Diseases[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2021, 31(16): 2045-2048.
- [3] 崔方超. 多色碳量子点的功能化制备及其在生物成像、食源性致病菌检测及抗菌中的应用[D]. 无锡: 江南大学, 2020.
- CUI Fang-chao. Functional Preparation of Polychromatic Carbon Dots and Its Application in Biological Imaging, Detection of Food-Borne Pathogens and Antibacterial[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2020.
- [4] NGUYEN T H A, NGUYEN V C, PHAN T N H, et al. Novel Biogenic Silver and Gold Nanoparticles for Multifunctional Applications: Green Synthesis, Catalytic and Antibacterial Activity, and Colorimetric Detection of Fe(III) Ions[J]. Chemosphere, 2022, 287(3): 132271.
- [5] BALACHANDAR R, NAVANEETHAN R, BIRUNTHA M, et al. Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles Phytosynthesized from Glochidion Candolleianum Leaves[J]. Materials Letters, 2022, 311: 131572.
- [6] KANNAN K, RADHIKA D, VIJAYALAKSHMI S, et al. Facile Fabrication of CuO Nanoparticles via Microwave-Assisted Method: Photocatalytic, Antimicrobial and Anticancer Enhancing Performance[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2022, 102(5): 1095-1108.
- [7] JIMOH A, AKPEJI B, AZEEZ S, et al. Biosynthesis of Ag and TiO₂ Nanoparticles and the Evaluation of Their Antibacterial Activities[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2022, 141: 109503.
- [8] CHU X, ZHANG P, WANG Y, et al. Near-infrared Carbon Dot-based Platform for Bioimaging and Photothermal/Photodynamic/Quaternary Ammonium Triple Synergistic Sterilization Triggered by Single NIR Light Source[J]. Carbon, 2021, 176: 126-138.
- [9] 孔秋晨, 余慧明, 杨粤军. 纳米抗菌材料的研究进展[J]. 生物化工, 2022, 8(1): 158-163.
- KONG Qiu-chen, SHE Hui-ming, YANG Yue-jun. Research Progress of Nanometer Antibacterial Materials[J]. Biological Chemical Engineering, 2022, 8(1): 158-163.
- [10] LIANG Jia-rong, LI Wei, CHEN Jian-ying, et al. Antibacterial Activity and Synergetic Mechanism of Carbon Dots Against Gram-Positive and -Negative Bacteria[J]. ACS Applied Bio Materials, 2021, 4(9): 6937-6945.
- [11] 康振辉. 碳点的光电催化特性[J]. 分子科学学报, 2021, 37(6): 483-500.
- Kang Zhen-hui. The Photoelectrocatalytic Properties of Carbon Dots[J]. Journal of Molecular Science, 2021, 37(6): 483-500.
- [12] HUANG S, LI B, ASHRAF U, et al. Quaternized Cationic Carbon Dots as Antigen Delivery Systems for Improving Humoral and Cellular Immune Responses[J]. ACS Applied Nano Materials, 2020, 3(9): 9449-9461.
- [13] CHU Xiao-hong, WU Fan, SUN Bao-hong, et al. Genipin Cross-Linked Carbon Dots for Antimicrobial, Bioimaging and Bacterial Discrimination[J]. Colloids and Surfaces B, Biointerfaces, 2020, 190: 110930.
- [14] 王炜霞. 荧光碳点和二硫化钨量子点的制备及其在生物传感中的应用研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2021.
- WANG Wei-xia. Preparation of Fluorescent Carbon Dots and Tungsten Disulfide Quantum Dots and Their Application in Biosensor[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2021.
- [15] 方福玲. 碳量子点制备与抗菌性能研究及其感染性骨缺损治疗应用[D]. 上海: 上海大学, 2021.
- FANG Fu-ling. Preparation and Antibacterial Properties of Carbon Dots and Its Application in the Treatment of Infectious Bone Defects[D]. Shanghai: Shanghai University, 2021.
- [16] ZHOU Xue-jiao, ZHANG Yan, WANG Chong, et al. Photo-Fenton Reaction of Graphene Oxide: A New Strategy to Prepare Graphene Quantum Dots for DNA Cleavage[J]. ACS Nano, 2012, 6(8): 6592-6599.
- [17] HU S, LIU J, YANG J, et al. Laser Synthesis and Size Tailor of Carbon Quantum Dots[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2011, 13(12): 7247-7252.
- [18] LI Pei-li, LIU Shuai, CAO Wei-wei, et al. Low-Toxicity Carbon Quantum Dots Derived from Gentamicin Sulfate to Combat Antibiotic Resistance and Eradicate Mature Biofilms[J]. Chemical Communications (Cambridge, England), 2020, 56(15): 2316-2319.
- [19] JIAN H J, WU R S, LIN T Y, et al. Super-Cationic Carbon Quantum Dots Synthesized from Spermidine as an Eye Drop Formulation for Topical Treatment of Bacterial Keratitis[J]. ACS Nano, 2017, 11(7): 6703-6716.
- [20] TRAVLOU N A, GIANNAKOUDAKIS D A, ALGARRA M, et al. S-and N-doped Carbon Quantum Dots: Surface Chemistry Dependent Antibacterial Activity[J]. Carbon, 2018, 135: 104-111.
- [21] WANG Hua-juan, SONG Zhi-yong, GU Jiang-jiang, et al. Nitrogen-Doped Carbon Quantum Dots for Preventing Biofilm Formation and Eradicating Drug-Resistant Bacteria Infection[J]. ACS Biomaterials Science & Engineering, 2019, 5(9): 4739-4749.
- [22] SUN Bao-hong, WU Fan, ZHANG Qi-cheng, et al. Insight into the Effect of Particle Size Distribution Differences on the Antibacterial Activity of Carbon Dots[J].

- Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 584: 505-519.
- [23] 郁静雯, 吕佳, 程义云. 氟化修饰显著提高碳点的抗菌活性[J]. 化学通报, 2020, 83(4): 360-368.
YU Jing-wen, LYU Jia, CHENG Yi-yun. Fluorination Significantly Improves the Antibacterial Activity of Carbon Dots[J]. Chemistry, 2020, 83(4): 360-368.
- [24] CHEN B, HUANG J, LI H, et al. Eradication of Planktonic *Vibrio Parahaemolyticus* and Its Sessile Biofilm by Curcumin-mediated Photodynamic Inactivation[J]. Food Control, 2020, 113: 107181.
- [25] ZHAO Dan, LIU Xue-mei, ZHANG Rui, et al. Facile One-Pot Synthesis of Multifunctional Protamine Sulfate-Derived Carbon Dots for Antibacterial Applications and Fluorescence Imaging of Bacteria[J]. New Journal of Chemistry, 2021, 45(2): 1010-1019.
- [26] KOUSHEH S A, MORADI M, TAJIK H, et al. Preparation of Antimicrobial/Ultraviolet Protective Bacterial Nanocellulose Film with Carbon Dots Synthesized from Lactic Acid Bacteria[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 155: 216-225.
- [27] ZHANG Z, SUN W, WU P. Highly Photoluminescent Carbon Dots Derived from Egg White: Facile and Green Synthesis, Photoluminescence Properties, and Multiple Applications[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 3(7): 1412-1418.
- [28] MANDANI S, DEY D, SHARMA B, et al. Natural Occurrence of Fluorescent Carbon Dots in Honey[J]. Carbon, 2017, 119: 569-572.
- [29] WU Y, LI C, VAN D M H C, et al. Carbon Quantum Dots Derived from Different Carbon Sources for Antibacterial Applications[J]. Antibiotics (Basel, Switzerland), 2021, 10(6): 623.
- [30] SUN Han-jun, GAO Nan, DONG Kai, et al. Graphene Quantum Dots-Band-Aids Used for Wound Disinfection[J]. ACS Nano, 2014, 8(6): 6202-6210.
- [31] LIN Feng-ming, LI Cheng-cheng, CHEN Zhan. Bacteria-Derived Carbon Dots Inhibit Biofilm Formation of *Escherichia Coli* without Affecting Cell Growth[J]. Frontiers in Microbiology, 2018, 9: 259.
- [32] WANG Hui-bo, ZHANG Meng-ling, MA Yu-rong, et al. Selective Inactivation of Gram-Negative Bacteria by Carbon Dots Derived from Natural Biomass: *Artemisia Argyi* Leaves[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2020, 8(13): 2666-2672.
- [33] LI P, HAN F, CAO W, et al. Carbon Quantum Dots Derived from Lysine and Arginine Simultaneously Scavenge Bacteria and Promote Tissue Repair[J]. Applied Materials Today, 2020, 19: 100601.
- [34] ZHAO Cheng-fei, WANG Xue-wen, YU Lu-ying, et al. Quaternized Carbon Quantum Dots with Broad-Spectrum Antibacterial Activity for the Treatment of Wounds Infected with Mixed Bacteria[J]. Acta Biomaterialia, 2022, 138: 528-544.
- [35] 梅佳林, 李婷婷, 张星晖, 等. 芳樟醇对三文鱼源莓实假单胞菌的抑菌机理[J]. 食品科学, 2022, 43(9): 199-206.
MEI Jia-lin, LI Ting-ting, ZHANG Xing-hui, et al. Antibacterial Mechanism of Linalool Against *Pseudomonas Fragi* from Salmon[J]. Food Science, 2022, 43(9): 199-206.
- [36] YE Zhi-guo, LI Gui-xin, LEI Jing, et al. One-Step and One-Precursor Hydrothermal Synthesis of Carbon Dots with Superior Antibacterial Activity[J]. ACS Applied Bio Materials, 2020, 3(10): 7095-7102.
- [37] 杜芳芳. 杂原子掺杂荧光碳点的制备及其多功能应用[D]. 太原: 山西大学, 2021.
DU Fang-fang. Preparation and Multifunctional Application of Heteroatom Doped Fluorescent Carbon Dots[D]. Taiyuan: Shanxi University, 2021.
- [38] KURIAN M, PAUL A. Recent Trends in the Use of Green Sources for Carbon Dot Synthesis-A Short Review[J]. Carbon Trends, 2021, 3: 100032.
- [39] YANG J, GAO G, ZHANG X, et al. One-Step Synthesis of Carbon Dots with Bacterial Contact-Enhanced Fluorescence Emission: Fast Gram-Type Identification and Selective Gram-Positive Bacterial Inactivation[J]. Carbon, 2019, 146: 827-839.
- [40] 赵艳. 碳量子点的抑菌性能研究[J]. 延安大学学报(自然科学版), 2019, 38(4): 50-54.
ZHAO Yan. Synthesis and Antibacterial Activity of Carbon Quantum Dots[J]. Journal of Yan'an University (Natural Science Edition), 2019, 38(4): 50-54.
- [41] 黄湘, 周莉佳, 粟小燕, 等. 基于甘草酸的荧光纳米碳点的合成及性能研究[J]. 化学试剂, 2022, 44(8): 1142-1147.
HUANG Xiang, ZHOU Li-jia, SU Xiao-yan, et al. Synthesis, Fluorescence Properties and Antibacterial Activity of Fluorescent Carbon Dots Based on Glycyrrhizic Acid[J]. Chemical Reagents, 2022, 44(8): 1142-1147.