

## 纳米银胶的制备、表征及其在生命科学中的应用

陈楠楠<sup>1</sup>, 王文胜<sup>2</sup>, 骆炎琦<sup>1</sup>, 廖鲜艳<sup>1</sup>, 黄俊逸<sup>1\*</sup>

(<sup>1</sup>上海大学生命科学学院, 食品营养与功能研究室, 上海 200444; <sup>2</sup>上海大学体育学院, 上海 200444)

**摘要:** 由于纳米银胶在工业、农业以及人们的日常生活中的应用越来越广泛, 因此其制备方法和表征手段也备受关注。纳米银胶的制备方法主要有化学还原法、微波辅助法、原位法等方法, 其中化学还原法是最常用的方法。目前关于纳米银胶的表征方法主要有透射电镜、原子力显微镜、X射线衍射法、紫外分光光度法和Zeta电势法等。不同的表征手段可以清晰地表征纳米银胶的形貌特征、物质组成、分子结构以及光学性能等特性。纳米银胶由于其本身所具有的优良性能, 在生命科学方面应用广泛, 包括食品保鲜(抗菌)、抗病毒、抗肿瘤以及表面增强拉曼光谱等。通过分析纳米银胶在生命科学方面的应用, 充分利用其优越的抗菌性能和表面增强拉曼光谱特性, 以期将其应用于疾病的治疗和临床的研究, 造福于人类。

**关键词:** 纳米银胶; 制备; 表征; 保鲜作用; 抗病毒; 生命科学

## Preparation, characterization and application in life science of nanometer silver colloids

CHEN Nannan<sup>1</sup>, WANG Wensheng<sup>2</sup>, LUO Yanqi<sup>1</sup>, LIAO Xianyan<sup>1</sup>, HUANG Junyi<sup>1\*</sup>

(<sup>1</sup>Laboratory of Food Nutrition and Function, School of Life Science, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

<sup>2</sup>School of Physical, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

**Abstract:** The preparation methods and characterization means of nano silver colloids is concerned due to its widespread applications in industry, agriculture and people's life. The preparation method of nano silver colloids mainly contains liquid chemical reduction method, ultrasonic oscillation method and microwave radiation method, etc. And that liquid chemical reduction is the most useful method. The properties of nano silver colloids are characterized by transmission electron microscope, X-ray diffraction method, U-V spectrophotometry, atomic force microscopy and Zeta potential experiment. The morphology characteristic, substance composition, molecule structure and optics properties can be characterized by different methods. Nano silver colloids are mainly used in life science due to its excellent properties, which contains food preservation (antibacterial), antitumor, anticancer and enhancing surface Raman spectra. Nano silver colloids can be used in disease treatment and clinical research according to its superior antibacterial properties and SERS, which can be serviced for people.

**Key Words:** nano silver colloids; preparation; properties; fresh-keeping action; antitumor; life science

收稿日期: 2015-09-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(31172147); 上海大学大学生创新项目(cxxj-14-132)

\*通信作者: E-mail: jy-huang@shu.edu.cn

自进入20世纪以来,随着社会的不断进步和高新技术的不断推广,纳米材料因其具有特殊的小尺寸效应、表面效应、量子效应和宏观量子隧道效应,在光学、热学、电学、磁学、力学以及化学方面被广泛应用,并取得了一系列实质性的研究成果<sup>[1]</sup>。在众多纳米材料中,纳米银胶作为金属纳米材料中最常用的一种,倍受专家和学者的青睐。其制备方法也多种多样,其中包括化学、物理以及人们日渐推崇的生物方法<sup>[2]</sup>。纳米银胶在生命科学方面的应用日益增多,其良好的抗菌、抗病毒、抗肿瘤等生物活性已被用来研发出多种纳米银胶产品,并用于生物医药等领域,为人们的日常生活提供便利。本文对纳米银胶的制备、表征与特性及其在生命科学方面的应用进行了系统的分析,为更好地发掘和利用纳米银胶的优良特性提供参考

## 1 纳米银胶的制备

### 1.1 化学还原法

化学还原法是目前制备纳米银胶最常用的方法之一,是指通过控制水溶液或者有机溶剂中所加保护剂、还原剂、银盐的浓度以及反应条件等因素,从而制备出不同形貌和粒径的纳米银溶胶<sup>[3]</sup>。

#### 1.1.1 无机化学还原法

无机化学还原法是指在化学还原反应中以无机化合物作为还原剂来制备纳米银胶,该方法可以避免有机化合物的参与,降低制备过程中可能存在的毒性和环境污染,是目前制备纳米银胶最常用的方法。王小叶等<sup>[4]</sup>在水相中以硼氢化钠为还原剂,还原银氨络合物溶液而制备出了平均粒径约为17 nm的纳米银胶; Samari等<sup>[5]</sup>以硼氢化钠作为还原剂,还原硝酸银直接制备出纯无机体系的高度稳定和分散的纳米银胶;另外,司民真等<sup>[6]</sup>用单宁作还原剂,在稀硝酸银溶液中得到了红棕色的纳米银溶胶,其中银粒子的平均粒径约为11 nm,且分布均匀。

#### 1.1.2 生物还原法

生物还原法大多利用无毒无害的物质作为还原剂和保护剂,例如水溶性糖和一些可以废物利用的水果等,是目前正新兴的一种环保安全的方法。邱秀菊等<sup>[7]</sup>以水溶性壳聚糖为胶体保护剂、还

原剂及络合剂,葡萄糖为促进剂,通过超声振荡的方法还原硝酸银制备纳米银胶,其方法简单,符合绿色环保的要求。朱纯阳等<sup>[8]</sup>以天然纤维素替代通常使用的液相稳定剂,经过脱附和还原等过程制备出了纳米银胶体溶液。Xu等<sup>[9]</sup>变废为宝,利用酿酒后分离出的葡萄籽提取物和硝酸银在95 °C加热10 min合成了25~35 nm的纳米银胶,既充分利用了葡萄籽,并且葡萄籽中含有的大量多酚类抗氧化物质可以减少银离子等还原剂的使用量,而且其反应时间较化学反应短,环保无污染,是一个值得大力推广的合成纳米银胶的方法。

#### 1.1.3 光化学还原法

除了无机化学还原法和生物还原法制备纳米银胶之外,光化学还原法也是一个制备纳米银胶的高效的方法。光化学还原法不会使用有毒的添加剂,因此制备出的纳米银胶的安全性和稳定性高,但是在制备过程中的光照时间和所使用的添加剂浓度直接影响了制备出的纳米银胶的粒径和颜色,因此应慎重考虑这两方面的因素。张伟等<sup>[10]</sup>以银氨溶液 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 作为前驱体,聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为还原剂和纳米银粒子的保护剂,通过紫外光照射含有PVP的银氨溶液制备出水溶性的纳米银胶。

化学还原法<sup>[11]</sup>制备纳米银胶具有诸多优点,例如制备条件简单、容易操作、成本低和产量大等,因此该方法得到了广泛应用。同时该方法也有一些不足之处,如有些所使用的还原剂(如硼氢化钠、水合肼等)有毒,且制备成的纳米银胶中的银粒子的粒径大小不均匀,这在一定程度上限制了纳米银胶的使用范围。因此,我们应按照对纳米材料的要求及环保的原则下慎重选择还原剂。

#### 1.1.4 微波辅助化学还原法

微波辅助化学还原法是指在进行化学还原反应过程中添加微波(频率范围在0.3 GHz到300 GHz之间的电磁波谱)作为一种辅助手段的一种方法。微波加热可以使反应物受热均匀,且可以在一定程度上加快反应速率,提高纳米银胶的稳定性。刘丽萍<sup>[12]</sup>将硝酸银溶液、柠檬酸钠溶液和去离子水充分搅拌后,在720 W功率下微波加热5 min,最后稀释400倍后获得纳米银胶。李秀明等<sup>[13]</sup>用柠檬酸三钠、硝酸银、氯化钾,苏丹红III等原料经过

微波加热也制备了高度稳定性的纳米银胶。

微波辅助合成法与传统化学方法相比, 具有加热均匀、速度快、节约90%左右的能量等优点。不足之处在于由于微波辐射导致粒子间激烈碰撞, 使银粒子聚集, 颗粒变大, 甚至形成沉淀, 在不加还原剂的情况下, 通过微波辐射处理很难获得纳米银胶, 另外得到的纳米银胶中的银粒子的平均粒径比化学还原法的大, 约在12~30 nm之间。

### 1.2 激光烧灼法

利用激光照射金属表面, 制备“化学纯净”金属胶体的一种方法, 称为激光烧灼法。杜勇等<sup>[14]</sup>利用Nd: YAG(1064 nm)激光器产生激发光, 照射到金属银表面, 最后得到粒径为5~35 nm的纳米银胶体。李亚文等<sup>[15]</sup>利用Nd: YAG(523 nm)脉冲激光器产生的激发光照射到处于去离子水中的银片, 最后获得了高纯度、并具有良好的表面增强拉曼散射活性的纳米银胶体。

与化学还原法相比, 激光烧灼法虽然可以有效避免还原剂电离出的阴离子和阳离子对胶体吸附分子体系的研究带来的干扰, 但是其所需设备成本较高, 至今应用仍不是很广泛。

### 1.3 原位法

原位法包括原位聚合法和原位生成法。前者是指首先制备出纳米金属, 随后将纳米金属与单体均匀混合进行单体聚合反应。此法的技术核心是把纳米颗粒和单体充分接触, 随后使单体在颗粒表面发生原位聚合, 所得的银胶具有很好的纳米分散相。该法只适合于将纳米金属颗粒分散到常规的三维固体中。翟丹丹<sup>[16]</sup>利用原位聚合法, 将肉豆蔻酸银、单官能团环状单体和三乙胺按比例混合后, 在140 °C的条件下充分反应5 min, 最后制备了含有单体存在的纳米银胶。Lee等<sup>[17]</sup>使用硝酸银(前驱体)、n-丁胺和甲苯(中间物)、月桂酸(保护层)以及NaBH<sub>4</sub>(还原剂)进行原位聚合反应, 最后也制得了分散性良好的纳米银胶。

原位生成法是指通过不同技术在聚合物基体中原位生成纳米银胶。翟丹丹<sup>[16]</sup>以硝酸银、葡萄糖、三乙胺和去离子水为原料, 在50 °C条件下充分反应5 min, 利用原位生成法得到了纳米银胶; Natsuki等<sup>[18]</sup>利用PVP、三乙胺与DMAE将硝酸银还

原, 原位生成也得到了纳米银胶。原位生成法制备的纳米银胶不如原位聚合法制备的纳米银胶尺寸均一和形状规整。原位法制备的纳米银胶分散性很好, 并且反应时间较短, 是值得大力推广的一种方法。

另外, 也还有很多其他制备纳米银胶的方法<sup>[19-22]</sup>, 例如, Xu等<sup>[22]</sup>利用银离子的导电性, 以纯银薄片作为电极, 去离子水作为电解质溶液, PVP作为稳定剂电解合成纳米银胶。综上所述, 目前关于纳米银胶制备的方法层出不穷, 从环保和可持续发展的角度考虑, 应大力推广生物还原法制备纳米银胶。为了提高纳米银胶的稳定性, 可以将生物还原法和微波辅助法结合使用。在经济允许的情况下激光烧灼法可以和光化学还原法结合, 利用激光代替光化学还原法中的紫外光, 既可以得到一种“化学纯净”的纳米银胶体, 又可以提高纳米银胶体的稳定性和分散性。若对纳米银胶体的形状和尺寸要求较高则可以采用原位法。

## 2 纳米银胶的表征方法及其特性

利用不同方法制备的纳米溶液, 其颗粒大小、形貌、晶相、组成、结构等是否均匀一致, 需要进一步进行检测。对于纳米银胶的表征方法很多, 下面对其做一简单介绍。

### 2.1 透射电子显微镜法

透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)是当前纳米材料开发与应用研究中最常用的方法之一, 它可以直观地看到纳米粒子的粒径大小与分布的均匀度。

徐光年等<sup>[23]</sup>通过微波辅助法制备纳米银胶, 透射电镜观察结果表明纳米银粒子的形貌为球形、单分散、平均粒径为1.36 nm。庄爱娟<sup>[2]</sup>利用生物化学还原法制备纳米银胶, 透射电镜结果显示纳米银粒子为球形, 粒子分散性较好, 粒子间无团聚现象, 尺寸均匀, 粒径约为20 nm。透射电镜虽然可以直观地观察到纳米银胶的粒径大小, 但是观察到的纳米粒子数量有限, 且测量结果缺乏统计性, 因此需增加观察的样本数, 并进行统计学分析。

### 2.2 原子力显微镜

原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)

在1986年由Binnig等发明,其横向分辨率为2~3 nm,纵向分辨率为0.5 nm<sup>[24]</sup>,作为观察样品表面结构的一种新工具,它能获得纳米尺度上物质的表面细节与特征,并最大程度地保证样品在观察时不被破坏及实现原位研究,最初应用在物理学、材料科学与工程领域,继而推广到了生命科学领域。Xu等<sup>[9]</sup>利用原子力显微镜对其合成纳米银胶进行了表征,结果发现纳米银胶中的银粒子呈现不同的形状,平均粒径在25~50 nm,与透射电镜的观察结果相似。

原子力显微镜可以提供真正的三维表面图,并且不需要对样品进行任何处理,因此避免了对样品造成不可逆转的伤害,而且原子力显微镜在常压下甚至在液体环境下都可以良好工作,但其成像范围较小,检测速度慢,检测结果易受探头的影响等。

### 2.3 X射线衍射法

X射线衍射法(X-ray diffraction, XRD)可以了解到纳米粒子的晶体结构和粒径的大小与分布,也可以获得有关纳米粒子的物质组成、价电子云密度、化学键、分子立体构型和构象以及分子间的相互作用等信息。Xu等<sup>[9]</sup>用X射线衍射法对合成的纳米银胶进行表征,结果发现纳米银胶出现了四个衍射峰,分别是 $2\theta=38.1, 44.3, 64.4$ 和 $77.4$ ,对应的晶面指数由里到外依次为(111)、(200)、(220)、(311)。熊金钰也得到了相似的结果<sup>[25]</sup>。

用此法表征纳米银胶虽然对所需要的仪器要求较高,但是可以清晰地观察到纳米银胶的粒径情况,还可以分析出纳米银胶的晶体组成,因此越来越广泛地被应用在高分子材料的表征方面。

### 2.4 紫外-可见吸收光谱法

紫外-可见吸收光谱(UV-VIS absorption spectrum)是指让不同波长的光扫描待测物,通过测量待测物对不同波长光的吸收程度,得到待测物的吸收光谱曲线,根据吸收光谱曲线的差异来研究不同待测物的特性及其异同<sup>[10]</sup>。纳米颗粒的粒径大小、形貌以及材质等特性会对吸收光谱中共振峰的位置、数目和峰的高低产生明显影响,因此,UV-Vis吸收光谱可以用来研究纳米粒子的形成和生长状况。Kumar等<sup>[26]</sup>对绿色合成的纳米银进行紫外波长扫描发现,纳米银在410~430 nm之间

有特征峰。

### 2.5 Zeta电势实验

溶胶分散体系能够稳定存在的主要因素是溶胶颗粒带有同种电荷,所形成的电动电势(或称 $\zeta$ 电位)是溶胶的主要电学性质之一。从胶体颗粒的Zeta(F)电势,可获知溶胶的电学性质、胶核表面的吸附和溶胶的分散稳定性等信息。李秀明等<sup>[13]</sup>测量了合成的纳米银胶和加入氯化钾、酸或碱等电解质溶液后的银溶胶的Zeta电势,结果发现银溶胶在没有加入电解质或酸碱时,Zeta电势为-39.5 mV,银溶胶中纳米颗粒之间分散均匀,无团聚现象;加入电解质或酸碱后,溶胶体系的Zeta电势升高到-18.1 mV。变化的原因可能是由于加入电解质之后,纳米银胶颗粒间的电荷平衡被打破,纳米颗粒互相吸附而产生团聚现象。由此可见,对纳米银胶所处环境条件的探讨有助于保证纳米银胶的稳定性。

## 3 纳米银胶在生命科学中的应用

### 3.1 抗菌作用

银具有广谱抗菌性,这在古希腊时期就已经知晓。一般在金属状态下,银块几乎不具有抑菌效果,然而将金属银加工成纳米银材料后,就表现出非凡的抗菌性能<sup>[27]</sup>,不仅对纳米银的浓度要求低,而且杀菌谱广,对常见的细菌、真菌、支原体、衣原体等致病微生物<sup>[28]</sup>都有杀灭作用。

Mikiciuk等<sup>[29]</sup>通过比较纳米银对三种从发酵的牛奶中分离出来的益生菌(嗜酸乳杆菌LA-5、双歧杆菌亚种链球菌菌株BB-12和嗜热链球菌ST-Y31)的影响发现0.25  $\mu\text{g/mL}$ 和2  $\mu\text{g/mL}$ 的纳米银对三种益生菌均有很强的抑制生长的作用。邱秀菊等<sup>[7]</sup>发现纳米银胶不但可以明显抑制金黄色葡萄球菌、大肠杆菌的生长,还可以抑制白色念珠菌的增殖。Anisha等<sup>[30]</sup>用纳米银、抗菌壳聚糖、海绵、透明质酸等材料治疗糖尿病和足溃疡,结果发现纳米银对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、铜绿假单胞杆菌和肺炎克雷伯杆菌的抗菌效果更好。Manikandan等<sup>[31]</sup>发现纳米银对革兰氏阴性菌的抗菌能力要高于革兰氏阳性菌。

研究表明纳米银的抗菌性能极高<sup>[29]</sup>,但对纳米银的抗菌机理仍然不是很清楚。普遍认为纳米银的

抗菌作用可能是通过下面的三条途径实现的<sup>[32]</sup>。一是纳米银颗粒与细菌表面的一些蛋白质分子进行特定结合, 改变了磷脂双分子层结构, 造成细胞膜通透性增大, 甚至引起细胞膜的破裂, 进而导致细菌死亡; 二是纳米银可以直接与蛋白质以及DNA结合反应, 损伤细菌的遗传物质, 使之不能进行复制, 进而杀死细菌; 三是纳米银粒子表面不断释放出带正电的银离子, 银离子通过异性相吸作用, 与细菌细胞膜直接接触反应, 从而起到抗菌作用。

由此可见, 纳米银的杀菌机制与一般的化学合成抗菌剂不同, 它主要是通过带正电的纳米银离子使细菌蛋白质变性来发挥抑菌作用。因此, 纳米银胶在杀菌方面具有广阔的应用前景。

### 3.2 促进伤口愈合

医用纳米银颗粒产品在外科领域的应用非常广泛, 如在普外科、血液科、口腔科和妇科等方面均有应用, 主要是因为纳米银的缓释作用能有效控制手术创面的感染<sup>[33]</sup>, 而且也具有促进伤口愈合的作用。此外, 既具有抗菌作用又有良好可塑性的纳米银与聚乙烯合成的材料, 被广泛应用于骨科的关节手术中<sup>[34]</sup>。

目前, 纳米银粒子与二氧化硅合成的伤口敷料, 纳米银粒子与藻酸盐联合研制而成的新型感染创口引流条等产品被广泛地应用于医学领域<sup>[35]</sup>。严伟<sup>[36]</sup>利用纳米银创伤贴和普通无菌敷料处理阑尾切除后病人的伤口, 发现纳米银创伤贴在预防手术切口感染方面比常规无菌敷料好。荣卫平等<sup>[37]</sup>在利用纳米银烧烫伤敷料贴处理烧伤病人伤口方面的研究中发现, 纳米银烧烫伤贴敷料有较好的抗菌作用, 并且保证了抗菌的长效性, 可保持创面的湿润度, 保护新生肉芽组织, 使创面感染得到控制, 减轻疼痛, 并有促进创面的愈合作用。

因纳米银胶具有良好的抑菌效果而被广泛应用于生物医药领域, 尤其在伤口包扎和手术切口痊愈方面, 这大大拓宽了纳米银胶的应用前景。

### 3.3 抗病毒作用

研究表明, 纳米银对多种病毒均具有抑制作用<sup>[38-41]</sup>。张若愚等<sup>[38]</sup>将纳米银粉与硅藻土嵌合形成复合物, 作用于感染禽流感病毒的雏鸡, 结果发现0.35 mg/mL的剂量对病毒有明显的杀灭作

用, 暗示该复合物可进一步作饲料添加剂用于禽流感防治, 也可以作为人体流感病毒交叉感染的防护隔离的一个新的途径。郑丛龙等<sup>[39]</sup>将所制得的棕褐色纳米银悬浮液, 注入感染新城疫病毒(NDV)的鸡胚中, 发现纳米银/NDV组的鸡胚生长良好, 尿囊液血凝效价均低于1:8; 而NDV对照组鸡胚尿囊液血凝效价高达1:1 024, 表明0.06%的纳米银溶液对NDV有抑制作用, 这揭示了纳米银可在黏膜局部对感染NDV进行治疗和预防。Elchiguerra等<sup>[40]</sup>发现纳米银粒子容易粘附在HIV- I病毒上, 抑制其生长和增殖。Lu等<sup>[41]</sup>发现平均粒径为10 nm和50 nm的纳米银粒子可明显减少细胞外HBV-DNA的形成。由此可见, 纳米银胶的抗病毒作用为其广泛使用提供了新的“舞台”。

### 3.4 抗肿瘤作用

纳米银胶不但可以抑制病毒生长, 对肿瘤也有一定的抑制作用<sup>[42]</sup>。AshaRani等<sup>[43]</sup>发现纳米银可以抑制人的恶性脑胶质瘤细胞(U251细胞)的增殖。Foldbjerg等<sup>[44]</sup>也发现了同样的结果, 纳米银可以抑制人肺癌细胞A549的增殖。由此可见, 可以充分利用纳米银胶的抗肿瘤作用将其更好的应用于医学方面, 将纳米银胶制成药物或者医疗用具有来治疗癌症将会成为今后的研究热点。

### 3.5 保鲜作用

纳米保鲜技术是指利用纳米包装材料或纳米保鲜剂对食品进行保鲜处理的一种技术。纳米银胶作为一种最常使用的纳米材料, 其优越的抗菌特性为果蔬保鲜奠定了良好的基础<sup>[45]</sup>。李新林等<sup>[46]</sup>将所制备的纳米银胶对海参进行涂膜保鲜实验, 结果发现海参中微生物的死亡率接近100%, 并且残留在海参中的银含量没有超标。刘丽萍<sup>[12]</sup>发现经过纳米银的处理降低了圣女果的腐烂率, 延长保质期, 并保持其营养品质。曹雪玲等<sup>[47]</sup>利用纳米银胶对新鲜的草莓进行涂膜保鲜处理, 结果发现草莓的总酸含量减少、还原糖含量减少的速率降低, 腐烂速度也有所降低, 证明纳米银胶对草莓有良好的保鲜性能。其他更多的食品如牛奶、馒头和西瓜经过纳米银胶处理后也表现出了很好的保鲜作用<sup>[48]</sup>。

纳米银胶作为一种新型的无机抗菌剂, 不仅可以降低食品的腐烂速度, 还可以延长食品的保

质期,最重要的是可以保持食品原有的营养品质,不会产生耐药性,故其具有广阔的应用前景。

### 3.6 表面增强拉曼光谱

表面增强拉曼散射效应(Surface-enhanced Raman Scattering, SERS)是指当一些分子吸附于或靠近某些粗糙的金属表面时,如银、铜、金等表面,拉曼信号强度会增加 $10^4\sim 10^7$ 倍。研究结果显示<sup>[13]</sup>,在这些粗糙的金属中,银的增强效果最佳。

曹雪伟<sup>[49]</sup>探讨了加热时间和后续处理情况对纳米银胶的拉曼增强效果,实验结果表明在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ ,反应3 min制备出的纳米银胶粒子大小为 $50\sim 60\text{ nm}$ 之间,其表面增强拉曼效果最佳。并且发现纳米银胶在毛细管中的拉曼信号要高于在载玻片上检测到的拉曼信号。因此,根据这种方法可以筛选出具有高SERS信号的纳米银胶,将其应用于表面增强拉曼光谱的应用中。

纳米银胶因其具有较高的表面能,溶胶粒子有自动聚集变大的趋势,并且溶胶可以在相当长的时间内稳定存在而不聚集的特性,被广泛应用于表面增强拉曼光谱中,增强检测信号的灵敏度。

### 3.7 其他

由于纳米银胶具有大的比表面积、高的催化活性和表面反应活性,因此被广泛的应用在生物传感器方面<sup>[50,51]</sup>。林丽等<sup>[52]</sup>利用纳米银胶和5'端-巯基修饰的寡聚核苷酸片段,制成了一种DNA电化学传感器,灵敏度高,选择性强。目前,生物传感器的迅速发展给人类带来了方便和快捷,纳米银胶因其具有的高催化能力和导电能力也奠定了其在生物传感器发展方面的基础。

综上,纳米银胶优越的抗菌、抗肿瘤、抗病毒以及对食品的保鲜作用都来源于其可以通过改变微生物的细胞膜通透性,导致细胞毒性和DNA损伤来直接或间接杀死微生物,可以将纳米银胶的抗菌性能推广到在医学方面疾病的治疗和医疗器械的消毒,以及在食品方面可以被用来制做食品保鲜防腐外包装材等。另外,纳米银胶作为拉曼光谱的良好基底,其本身所具有的高表面能可以增强检测信号的强度,并且有研究显示纳米

银胶优越的表面增强拉曼信号的特性在其进入人体细胞后仍不会减弱<sup>[53]</sup>,这为纳米银胶在生命科学领域尤其是医学方面的应用奠定了良好的基础。

## 4 展望

随着纳米技术的飞速发展,纳米银胶在工业、农业、医疗、生命科学以及人们的日常生活中的应用越来越广泛,关于纳米银胶的制备仍需进行进一步的研究和探讨,以找到一种既能符合环保、可持续发展的要求,也能制备出形貌良好,分散性和稳定性高的“化学纯净”的纳米银胶体,将纳米银胶优越的抗菌性能放大化,在生命科学方面尤其是疾病治疗和食品防腐保鲜方面有更好的应用。但是纳米银胶的广泛应用会不可避免的带来生物毒性效应,关于纳米银胶对动物和植物研究的较多,尤其是在组织水平、细胞水平和分子水平方面的研究也层出不穷,然而关于纳米银胶环境与生物之间的迁移和传递过程中自身特性变化的研究相对匮乏,这些都将成为今后一段时期内我们努力的方向和奋斗的目标。

## 参 考 文 献

- [1] 王迎春,宗彦芳,蓝蓉. 纳米银的制备及其表征. 金属功能材料, 2013, 20: 27-30
- [2] 庄爱娟. 纳米银溶胶的制备及其性能研究. 青岛科技大学硕士论文, 2011, p1-4
- [3] 廖学红,朱俊杰,赵小宁,等. 纳米银的电化学合成. 高等学校化学学报, 2000, 21: 1837-1839
- [4] 王小叶,刘建国,曹宇,等. 化学还原法制备纳米银颗粒及纳米银导电浆料的性能. 贵金属, 2011, 32: 14-19
- [5] Samari F, Dorostkar S. Synthesis of highly stable silver nanoparticles using imidazolium-based ionic liquid, J Iran Chem Soc, 2016, 13: 689-693
- [6] 司民真,武荣国,张鹏翔. 负电性纳米银的制备及性质研究. 化学物理学报, 2001, 14: 465-468
- [7] 邱秀菊,赵成如. 纳米银溶胶的研制. 中国医疗器械信息, 2009, 15: 1-4+, 91
- [8] 朱纯阳,贺军辉. 纳米银胶体颗粒制备新方法及其荧光增强效应研究. 影像科学与光化学, 2008, 26: 474-481
- [9] Xu H, Wang L, Su H, et al. Making good use of food wastes: green synthesis of highly stabilized silver nanoparticles from grape seed extract and their antimicrobial activity. Food Biophysics, 2014, 10: 12-18

- [10] 张伟, 谈发堂, 乔学亮, 等. 光化学还原法制备纳米银溶胶. 材料导报, 2012, 26: 32-35
- [11] Kohsari I, Shariatinia Z, Pourmortazavi SM. Antibacterial electrospun chitosan-polyethylene oxide nanocomposite mats containing bioactive silver nanoparticles. Carbohydr Polym, 2016, 20: 287-298
- [12] 刘丽萍. 纳米银涂膜对圣女果保鲜效果的研究. 现代食品科技, 2012, 21: 1316-1318
- [13] 李秀明, 李金阳, 刘新兰. 纳米银溶胶稳定性的考察及其对表面增强拉曼光谱检测的影响. 药物分析杂志, 2013, 12: 1048-1053
- [14] 杜勇, 杨小成, 方炎. 激光烧蚀法制备纳米银胶体及其特征研究. 光电子·激光, 2003, 14: 383-386
- [15] 李亚文, 王丽冉, 张建军, 等. 激光烧蚀Ag纳米颗粒的制备和光学特性. 光电子·激光, 2007, 18: 78-80
- [16] 翟丹丹. 纳米银胶与导电喷墨的制备及在柔性电路的应用. 北京化工大学硕士论文, 2012, p21-24
- [17] Lee KJ, Lee YI, Shim IK, et al. Direct synthesis and bonding origins of monolayer-protected silver nanocrystals from silver nitrate through in situ ligand exchange. J Colloid Interface Sci, 2006, 304: 92-97
- [18] Natsuki J, Abe T. Synthesis of pure colloidal silver nanoparticles with high electroconductivity for printed electronic circuits: the effect of amines on their formation in aqueous media. J Colloid Interface Sci, 2011, 359: 19-23
- [19] Ivo M, Dalibor V, Alena M, et al. High-strength bulk nano-crystalline silver prepared by selective leaching combined with spark plasma sintering. Mater Sci Eng A, 2015, 627: 326-332
- [20] Pei L, Xiang WD, Zhao XL, et al. Sol-gel synthesis of silver nanocrystals embedded in sodium borosilicate monolithic transparent glass with giant third-order optical nonlinearities. Mater Res Bull, 2014, 59: 154-161
- [21] Ommer B, Zaheer K. Silver nano-disks: Synthesis, encapsulation, and role of water soluble starch. J Mol Liq, 2014, 199: 524-529
- [22] Xu GN, Qiao XL, Qiu XL, et al. Green synthesis of highly pure nano-silver sols —electrolysis. Rare Metal Mat Eng, 2013, 42: 249-253
- [23] 徐光年, 乔学亮, 邱小林, 等. 微波法快速制备单分散纳米银溶胶. 稀有金属材料与工程, 2012, 41: 531-534
- [24] 黄俊逸, 徐新颜, Behme G. 生命科学用原子力显微镜之原理与应用. 自然杂志, 2007, 29: 278-282
- [25] 熊金钰, 徐国财. 纳米银的制备及表征. 金属功能材料, 2004, 11: 38-42
- [26] Kumar A, Jaiswal M. Design and *in vitro* investigation of nanocomposite hydrogel based in situ spray dressing for chronic wounds and synthesis of silver nanoparticles using green chemistry. J Appl Polym Sci, 2016, 10: 43260-43274
- [27] Saara H, Elina HS, Nikkanena JP. Antibacterial properties and chemical stability of superhydrophobic silver-containing surface produced by sol-gel route. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2014, 453: 149-161
- [28] 曾琦斐, 李绍国, 谭荣喜, 等. 纳米银的制备及其应用研究进展. 应用化工, 2014, 43: 919-922
- [29] Mikiciuk J, Mikiciuk E, Wrońska A, et al. Antimicrobial potential of commercial silver nanoparticles and the characterization of their physical properties toward probiotic bacteria isolated from fermented milk products. J Environ Sci Health Part B, 2016, 51: 222-229
- [30] Anisha BS, Biswas R, Chennazhi KP, et al. Chitosan-hyaluronic acid/nano silver composite sponges for drug resistant bacteria infected diabetic wounds. Int J Biol Macromol, 2013, 62: 10-20
- [31] Manikandan R, Manikandan B, Raman T, et al. Biosynthesis of silver nanoparticles using ethanolic petals extract of *Rosa indica* and characterization of its antibacterial, anticancer and anti-inflammatory activities. Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc, 2015, 138: 120-129
- [32] 张文钰, 王广文. 纳米银抗菌材料研发现状. 化工新型材料, 2003, 31: 42-44
- [33] Totaro P, Rambaldini M. Efficacy of antimicrobial activity of slow release silver nanoparticles dressing in post-cardiac surgery mediastinitis. Interact Cardiovasc Thorac Surg, 2009, 8: 153-154
- [34] Xing ZC, Chae WP, Baek JY, et al. *In vitro* assessment of antibacterial activity and cytocompatibility of silver-containing PHBV nanofibrous scaffolds for tissue engineering. Biomacromolecules, 2010, 11: 1248-1253
- [35] Li C, Fu R, Yu C, et al. Silver nanoparticle/chitosan oligosaccharide/poly(vinyl alcohol) nanofibers as wound dressings: a preclinical study. Int J Nanomedicine, 2013, 8: 31-45
- [36] 严伟. 纳米银创伤贴用于阑尾炎切除手术切口68例. 中国药业, 2013, 22: 86-87
- [37] 荣卫平, 王丽, 李洁, 等. 纳米银敷料在皮肤撕脱伤术后感染伴坏死创面中的应用. 西南国防医药, 2013, 23: 1203-1204
- [38] 张若愚, 夏雪山, 胡亮, 等. Ag/Diatomite复合材料及其对禽流感病毒的杀灭研究. 贵金属, 2004, 25: 28-32
- [39] 郑丛龙, 景立新, 周广运, 等. 纳米银对新城疫病毒的抑制作用. 中国家禽, 2007, 29: 41-42
- [40] Elechiguerra JL, Burt JL, Morones JR, et al. Interaction of silver nanoparticles with HIV-1. J Nanobiotechnology, 2005, 3: 147-153
- [41] Lu L, Sun RW, Chen R, et al. Silver nanoparticles inhibit hepatitis B virus replication. Antivir Ther, 2008, 13: 253-

- 262
- [42] Sanjenbam P, Gopal JV, Kannabiran K. Anticandidal activity of silver nanoparticles synthesized *Streptomyces* sp.VITPK1. *J Mycol Med*, 2014, 24: 211-219
- [43] Asharani PV, Hande MP, Valiyaveetil S. Anti-proliferative activity of silver nanoparticles. *BMC Cell Biol*, 2009, 10: 1186-1194
- [44] Foldbjerg R, Dang DA, Autrup H. Cytotoxicity and genotoxicity of silver nanoparticles in the human lung cancer cell line, A549. *Arch Toxicol*, 2011, 85: 743-750
- [45] Chaudhry Q, Scotter M, Blackburn J, et al. Applications and implications of nanotechnologies for the food sector. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess*, 2008, 25: 241-258
- [46] 李新林, 段续, 张慇. 纳米银对海参腐败中优势菌种的抑制作用. *食品与生物技术学报*, 2010, 29: 359-364
- [47] 曹雪玲, 刘发现, 金丽. 纳米银胶的制备及对草莓的保鲜性能研究. *食品工业科技*, 2014, 44: 327- 329+64
- [48] 曹雪玲, 陈静, 李艳薇, 等. 纳米银胶的制备及对食品的抗菌性能研究. *食品工业科技*, 2012, 33: 256-257+61
- [49] 曹雪伟. 纳米银胶的制备及其在表面增强拉曼散射中的应用. 大连理工大学硕士论文, 2010, p34-43
- [50] Ren C, Song Y, Li Z, et al. Hydrogen peroxide sensor based on horseradish peroxidase immobilized on a silver nanoparticles/cysteamine/gold electrode. *Anal Bioanal Chem*, 2005, 381: 1179-1185
- [51] 林丽, 仇佩虹, 杨丽珠, 等. 纳米银粒子修饰电极法测定血红蛋白. *分析化学*, 2006, 34: 31-34
- [52] 林丽, 仇佩虹. 纳米银胶标记的DNA电化学传感器制备及应用. *温州医学院学报*, 2008, 38: 170-171
- [53] Monica P, Manisha B, Timea S, et al. Biosynthesized silver nanoparticles performing as biogenic SERS-nanotags for investigation of C26 colon carcinoma cells. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2015, 133: 296-303