

·综述·

抗菌细菌纤维素功能材料的制备及应用研究进展

焦苏亚¹ 陈岱滨¹ 吴昊¹ 姜岷¹ 任晓乾^{1*} 叶翔宇^{2*} 方艳^{1,2,3*}

(1. 南京工业大学化工学院, 生物与制药工程学院, 材料化学工程国家重点实验室, 南京 211816;

2. 浙江省智能织物与柔性互联重点实验室, 浙江省轻工业品质量检验研究院, 杭州 310018;

3. 泗阳糖宝新材料科技有限公司, 宿迁市(糖宝)糖基化新材料工程技术研究中心, 宿迁 223700)

摘要:作为一种环境友好型生物纳米高分子新材料,细菌纤维素具有高化学纯度、高持水性、高力学强度、生物相容性佳、生物可降解等独特性能,因而在食品、生物医学、包装、水处理及功能纺织等领域具有广泛应用。然而,天然细菌纤维素缺乏抗菌功能元件,在储运及应用过程中很容易受到微生物污染而影响其性能发挥及进一步实际应用,因此制备具有抗菌功能的抗菌细菌纤维素功能材料尤为重要。本综述全面总结了近年来国内外有关抗菌细菌纤维素功能材料的制备方法及应用研究进展,详细介绍了后功能化改性、原位改性、共混再生改性三类制备方法的原理及优缺点,并对抗菌细菌纤维素功能材料在生物医学、包装材料、水处理、功能纺织等领域的应用情况进行了详细探讨,以期通过本综述的总结能为从事抗菌细菌纤维素功能材料的研制及应用相关研究的科技工作者提供有力指导。

关键词:细菌纤维素; 抗菌; 后功能化改性; 原位改性; 共混再生改性

Progress on Preparation and Applications of Antibacterial Bacterial Cellulose

JIAO Su-ya¹, CHEN Dai-bin¹, WU Hao¹, JIANG Min¹, REN Xiao-qian^{1*}, YE Xiang-yu^{2*}, FANG Yan^{1,2,3*}

(1. State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemical Engineering, College of Biotechnology and Pharmaceutical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China; 2. Key Laboratory of Intelligent Textile and Flexible Interconnection of Zhejiang Province, Zhejiang Light Industrial Products Inspection and Research Institute, Hangzhou 310018, China; 3. Siyang Tangbao New Materials Technology Co., Ltd., Suqian Research Center for Glycosylated New Materials Engineering, Suqian 223700, China)

Abstract: As a promising nano-biomaterial, bacterial cellulose has been widely used in the fields of food, biomedical, package, water treatment and textile *etc.* It has unique properties such as high chemical purity, high water holding capacity, high mechanical strength, good biocompatibility and fully biodegradable *etc.* However, natural bacterial cellulose lacks antibacterial functional groups, so it is easily contaminated by microbial in the process of storage, transportation and applications, which finally affects its performance and further applications. Thus it is important to prepare bacterial cellulose with antibacterial property. This paper comprehensively reviews the preparation methods and applications of antibacterial bacterial cellulose in recent years. The preparation methods can be divided into three categories, including post-functionalization modification, *in situ* modification and blending regeneration methods. In this review paper, on the one hand, we describe the mechanism of each preparation methods and compare their advantages and disadvantages in detail. On the other hand, we discuss the applications of antibacterial bacterial cellulose in various fields, including biomedical, packaging, water treatment and functional

2023-11-02 收稿, 2023-12-26 录用, 2024-03-13 网络出版

基金项目: 江苏省自然科学基金 (基金号 BK20231259), 浙江省智能织物与柔性互联重点实验室开放课题基金 (基金号 ZD02)

* 通信联系人: 任晓乾, E-mail: xqren@njtech.edu.cn; 叶翔宇, E-mail: yexiangyu1987@163.com; 方艳, E-mail: fangyan@njtech.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2024.23.372

textiles. We hope this review can provide strong references and new ideas for scientific and technological workers engaged in the research of preparation and applications of antibacterial bacterial cellulose.

Keywords: Bacterial cellulose; Antibacterial; Post-functionalization modification; *In situ* modification; Blending and regeneration

引用: 焦苏亚, 陈岱滨, 吴昊, 姜岷, 任晓乾, 叶翔宇, 方艳. 抗菌细菌纤维素功能材料的制备及应用研究进展. 高分子通报, 2024, 37(7), 851–867

Citation: Jiao, S. Y.; Chen, D. B.; Wu, H.; Jiang, M.; Ren, X. Q.; Ye, X. Y.; Fang, Y. Progress on preparation and applications of antibacterial bacterial cellulose. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2024, 37(7), 851–867

细菌纤维素是一种由特定微生物静态或动态发酵合成的天然聚合物^[1]。在物理形貌上,细菌纤维素具有微观三维网状纳米纤维结构,其中静态发酵而成的细菌纤维素呈现宏观凝胶薄膜状;在化学组成上,细菌纤维素由葡萄糖通过 β -1,4糖苷键线性链接而成。目前细菌纤维素除了作为“椰果”在食品领域广泛应用外,因其具有高纯度(不含木质素、半纤维素、果胶和其他生物成分)、高结晶度、高机械强度、高持水能力、良好的生物相容性、生物可降解等诸多优越特性^[2],在生物医学^[3]、化妆品^[4]、包装材料^[5]、水处理^[6]、功能纺织^[7]等新兴领域也具有广泛的应用前景。具体地,如在生物医学方面,Stanescu等^[8]开发了一种由细菌纤维素/壳聚糖生物复合材料构成的新型伤口敷料。Charpentier等^[9]在聚酯材料表面引入了细菌纤维素功能涂层,成功制备了一种医用血管支架。在化妆品应用领域,Numata等^[10]开发了一种基于细菌纤维素凝胶负载视黄醇和聚(环氧乙烷)-*b*-聚己内酯纳米颗粒药物的功效性面膜。Chantreau等^[11]报道了一种细菌纤维素膜掺杂离子液体、胆碱阳离子和维生素B等原始活性成分的皮肤护理用活性面膜。在食品包装方面,Gedarawatte等^[12]制备了一种细菌纤维素基高空气阻隔性能的细菌纤维素牛肉包装用真空材料。Cheung等^[13]制备了一种以细菌纤维素为基材,大豆蛋白、海藻酸钙和聚乙二醇作为复合涂层的可食用、透明、坚固和高阻隔的包装材料。在水处理领域,Alves等^[14]制备了用于废水修复的细菌纤维素滤膜,并详细研究了该细菌纤维素滤膜对废水的过滤及修复过程的影响。Jiang等^[15]通过冷冻干燥技术和逐步浸涂法制备了一种有机-无机复合细菌纤维素基气凝胶,该气凝胶能够有效地实现油/水分离,并通过光催化降解原理从污水中去除染料。在功能纺织领域, Kim等^[16]报道了

一种细菌纤维素基功能纺织品的制备方法及其在摩擦纳米发电机方面的应用。Zhang等^[17]开发了一种具有三明治结构的细菌纤维素基功能纺织品材料,并进一步基于该功能纺织品构建了环保且可回收的能量收集和互动装置。近年来,随着合成生物学技术的飞速发展,细菌纤维素的高效发酵合成及其在新领域的应用研究如火如荼。作为一种环境友好型生物纳米新材料,细菌纤维素已成为生物基绿色可降解高分子材料家族的重要成员,在人们生活和社会发展中起到重要作用。

然而,天然细菌纤维素本身缺乏抗菌功能基团,并不具备天然抗菌特性,在材料储运及广泛应用过程中很容易染菌而影响其性能发挥及进一步应用。此外,细菌纤维素独特的纳米纤维丝状结构使得细菌容易粘附在其表面并增殖形成很难被清除的生物被膜,对抗生素等抗菌剂的抗性显著增强,因此亟待开发具备抗菌特性的细菌纤维素功能材料^[18–20]。近年来,随着细菌纤维素改性技术的发展,后功能化改性、原位改性、共混再生改性等多种改性技术相继被开发用于抗菌细菌纤维素功能材料的研制。其中,后功能化改性是指合成的细菌纤维素经纯化后通过物理吸附、化学交联、化学接枝等方式引入抗菌功能基团;原位改性是指在细菌纤维素发酵过程中通过向其培养基中添加抗菌分子原位生物共混或共聚合成抗菌细菌纤维素功能材料;而共混再生改性是指将纯化后的细菌纤维素粉碎分散制备成浆料或溶解成均相溶液,并与其他抗菌剂分子按照适当的比例混合,而后通过冷冻干燥、流延成膜、3D打印等加工技术再生成抗菌细菌纤维素功能材料。本文就目前国内外抗菌细菌纤维素功能材料的不同制备方法做一全面概述,并对其在生物医学、包装材料、水处理及功能纺织等领域的应用进行详细探讨,期望能为从事抗菌细菌纤维素功能材料研制及应用

的基础研究及产业化应用研究的科技工作者提供新思路。

1 抗菌细菌纤维素功能材料的制备方法

目前抗菌细菌纤维素功能材料的制备方法主要有后功能化改性、原位改性及共混再生改性三类。下文将逐一对三类制备方法进行详细介绍。

1.1 后功能化改性

后功能化改性是指在已发酵合成的细菌纤维素材料表面通过物理吸附、化学交联、化学接枝(化学键链及化学催化原位固定)等方式引入抗菌功能元件,这类方法往往不改变细菌纤维素材料的本体性能。

1.1.1 物理吸附

物理吸附是指通过氢键、静电、疏水相互作用及范德华力等弱作用力将抗菌剂吸附固定于已合成并纯化的细菌纤维素表面,使其具有抗菌性能。根据化学组成不同,抗菌剂可分为有机高分子、无机纳米颗粒及生物酶类等。其中典型的有机高分子抗菌剂为壳聚糖、季铵盐、抗生素、双胍类及光敏性高分子。Cabañas-Romero等^[21]将细菌纤维素浸入壳聚糖溶液中,通过物理吸附法制备了具有抗菌活性的壳聚糖-细菌纤维素纳米复合材料,该材料在96 h内,仅脱落5%的壳聚糖且可有效抑制金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)、铜绿假单胞菌(*P. aeruginosa*)以及白色念珠菌(*C. albicans*)的生长,并对各种细菌具有杀灭作用,在医疗及食品抗菌包装领域具有潜在的应用前景。此外,Suneetha等^[22]采用物理吸附法将羧甲基壳聚糖粘附固定于细菌纤维素三维网络中,继而通过冷冻干燥技术制备了羧甲基壳聚糖/细菌纤维素水凝胶复合材料,该水凝胶复合材料对大肠杆菌(*E. coli*)和金黄色葡萄球菌均有抗菌活性,且随着羧甲基壳聚糖含量的增加,该水凝胶复合材料的细胞附着和铺展能力也随之提高,有望在抗菌伤口敷料领域应用。Wei等^[23]采用物理吸附法将苯扎氯铵固定于细菌纤维素膜表面,该膜对金黄色葡萄球菌和枯草芽孢杆菌(*B. subtilis*)等革兰氏阳性细菌至少在24 h内具有稳定的抗菌活性。Shao等^[24]采用物理吸附法将盐酸四环素固定于细菌纤维素表面,制备了细菌纤维素/盐酸四环素复合膜,该膜对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、枯草芽孢杆菌

和白色念珠菌均有抗菌活性,且随着复合膜中盐酸四环素含量的增加,抗菌活性先迅速增加后趋于稳定。Napavichayanun等^[25]采用物理吸附法将聚六亚甲基双胍和丝胶固定于细菌纤维素凝胶膜表面制备了抗菌细菌纤维素敷料,该新型敷料无毒无害,炎症反应低,对多种细菌具有良好的抗菌功效,并能有效促进小鼠成纤维细胞L929的迁移,促进胶原蛋白形成。而Shen等^[26]采用物理吸附法将具有聚集诱导发光特性的光敏剂分子固定于细菌纤维素凝胶膜表面,制备了具有光动力疗法和光热疗法协同抗菌作用的伤口敷料;其作用机理为:在660 nm激光照射下,光敏剂分子能产生大量具有杀菌活性的活性氧自由基,并表现出适度的光热转换辅助杀菌特性。

无机类抗菌剂主要为纳米银(silver nanoparticles, AgNPs)、纳米金(gold nanoparticles, AuNPs)、纳米铜(copper nanoparticles, CuNPs)、氧化锌纳米颗粒(zinc oxide nanoparticles, ZnONPs)及共价有机框架(covalent organic framework, COF)等。Homwan等^[27]采用物理吸附法制备了一种抗菌细菌纤维素/AgNPs复合材料,该复合材料对常见病原体大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均具有杀菌效果。由于AgNPs的潜在细胞毒性,人们开始关注其他贵金属纳米粒子。Li等^[28]先制备了4,6-二氨基-2-嘧啶硫醇修饰的AuNPs,而后采用物理吸附法将AuNPs/4,6-二氨基-2-嘧啶硫醇固定于细菌纤维素的网络中,从而制备了具有抗菌功效的细菌纤维素/AuNPs/4,6-二氨基-2-嘧啶硫醇纳米复合材料,该纳米复合材料对革兰氏阴性菌的疗效优于大多数抗生素(头孢唑啉/磺胺甲噁唑)且能有效促进伤口修复。Anwar等^[29]通过物理吸附法将CuNPs固定于细菌纤维素表面,制备了抗菌细菌纤维素/CuNPs复合材料,该复合材料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌抗菌活性分别为96%和87%。除贵金属单质纳米粒子外,许多金属氧化物纳米粒子也具有较好的抗菌性能,引起了研究人员的关注。Melnikova等^[30]先制备了二磷酸桉脂醇修饰的ZnONPs,进而采用物理吸附法将该纳米颗粒固定于细菌纤维素表面,从而制备了一种ZnONPs基抗菌细菌纤维素复合材料,该材料不仅对多种细菌具有优异的抗菌活性且可以调节氧合和微循环,减少烧伤创面中的缺氧和疾病发展引起的氧化应激问题,是一种具有广泛应用价值的优异抗

菌敷料。Khalid等^[31]采用物理吸附法将ZnONPs固定于细菌纤维素表面,制备了细菌纤维素/ZnONPs复合材料,该复合材料对大肠杆菌、铜绿假单胞菌(*P. aeruginosa*)、金黄色葡萄球菌和弗氏柠檬酸杆菌(*C. freundii*)的抗菌活性分别为90%、87.4%、94.3%和90.9%。此外,Zhang等^[32]通过

物理吸附法制备了抗菌细菌纤维素/COF复合膜(图1),该复合膜的亲水性和表面负电性不仅使其具有一定的防污性能,更由于卟啉基COF的掺杂,该复合膜表现出优异的抗菌性能,其中大肠杆菌和金黄色葡萄球菌在可见光作用下的存活率均低于1%。

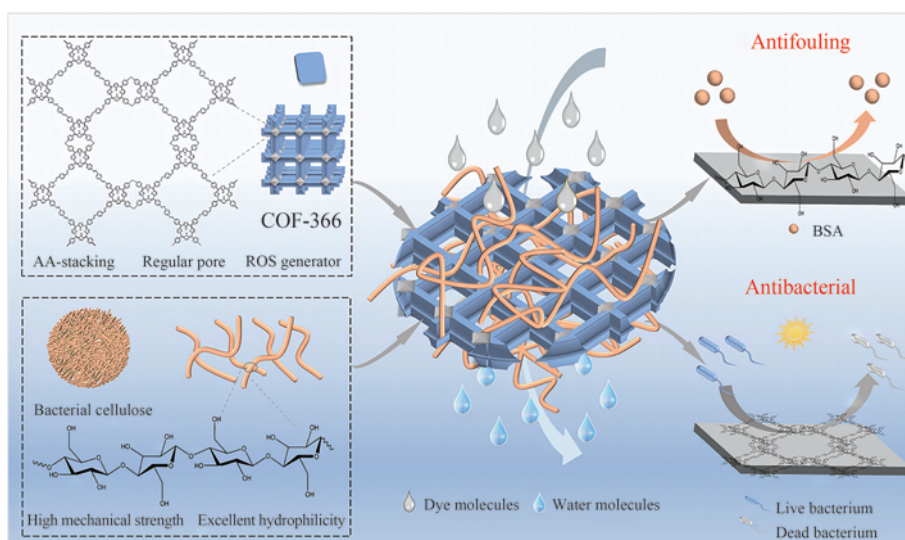


图1 细菌纤维素/共价有机骨架复合膜的合成及应用示意图^[32] (2023 American Chemical Society 版权许可)

Figure 1 Scheme illustration of synthesis and application of bacterial cellulose/covalent organic framework composite membrane (Reprinted with permission from Ref. [32]; Copyright 2023 American Chemical Society)

除了有机高分子和无机纳米颗粒抗菌剂,生物酶类抗菌剂也常被用于制备抗菌细菌纤维素功能材料的研究。Bayazidi等^[33]通过物理吸附法将溶菌酶固定于细菌纤维素膜表面,制备了一种固定化溶菌酶的抗菌细菌纤维素功能材料,该材料表面所固定的溶菌酶对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、李斯特菌(*L. monocytogenes*)、小肠结肠炎耶尔森氏菌(*Y. enterocolitica*)、黑霉菌(*A. niger*)和酿酒酵母(*S. cerevisiae*)的抗菌活性显著增加。Ataide等^[34]通过物理吸附法将菠萝蛋白酶固定于细菌纤维素表面,制备了一种基于固定化菠萝蛋白酶的抗菌细菌纤维素功能材料,该材料的抗菌活性比游离菠萝蛋白酶的抗菌活性提高了9倍。

物理吸附过程简单、条件温和、绿色、适合规模放大,但表面吸附修饰的抗菌剂分子容易脱落,且材料表面所吸附的抗菌剂分子的准确量及均匀分布难以有效控制。

1.1.2 化学交联

化学交联是指首先通过物理吸附方式将抗菌剂固定于细菌纤维素分子表面,进而通过物理作

用(加热或辐照)或化学交联剂(多官能单体)作用使得抗菌剂分子在细菌纤维素表面形成稳定的化学交联网络结构。如Wang等^[35]通过该法制备了抗菌聚六亚甲基双胍-聚乙二醇-细菌纤维素复合材料,其首先将抗菌剂聚六亚甲基双胍与聚乙二醇共混,继而将聚六亚甲基双胍-聚乙二醇以液滴的形式扩散吸附于细菌纤维素三维网络,最后在加热风干作用下成功制备聚六亚甲基双胍-聚乙二醇-细菌纤维素复合材料,该复合材料具有优良抗菌性能、优异生物相容性、抗粘附性、柔韧性以及保水性,可作为功能敷料有效促进伤口愈合。Arias等^[36]通过低能离子束辐照细菌纤维素表面吸附的抗菌剂分子交联制备了具有仿生纳米结构的抗菌细菌纤维素水凝胶,该水凝胶对革兰氏阳性和阴性菌均具有杀菌活性,且杀菌活性受到纳米结构和细菌包膜力学性能的综合影响。Liu等^[37]通过化学交联法制备了一种新型细菌纤维素/胶原蛋白-羟丙基三甲基氯化铵壳聚糖复合材料,其先将细菌纤维素浸入胶原蛋白溶液,之后在1-乙基-3-(3-二甲氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐/*N*-羟

基琥珀酰亚胺溶液中进行交联, 最后将材料浸泡在不同浓度的羟丙基三甲基氯化铵壳聚糖溶液中, 烘干后制备得到细菌纤维素/胶原蛋白-羟丙基三甲基氯化铵壳聚糖复合材料, 该复合材料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌有明显的生长抑制作用。Gao 等^[38]以原花青素为交联剂, 通过化学交联法将天然肽 ϵ -聚赖氨酸固定于细菌纤维素表面, 制备了一种天然肽 ϵ -聚赖氨酸/细菌纤维素复合材料, 该复合材料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均表现出抗菌活性, 且随着材料中天然肽 ϵ -聚赖氨酸含量的增加, 抗菌活性显著增强。Hasan 等^[39]首先通过 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物氧化细菌纤维素表面

引入醛基, 之后以二环己基碳二亚胺为交联剂, 将壳聚糖和线性聚乙烯亚胺二氮二酸酯交联固定于细菌纤维素表面, 从而成功制备氧化细菌纤维素-壳聚糖-线性聚乙烯亚胺二氮二酸酯复合水凝胶(图2), 该复合水凝胶对多种细菌具有杀菌效果, 主要通过释放一氧化氮实现其抗菌功效。Wahid 等^[40]以环氧氯丙烷为交联剂, 通过两步反应一锅法制备了细菌纤维素/聚乙烯亚胺(polyethyleneimine, PEI)基抗菌水凝胶; 随着 PEI 含量的增加, 细菌纤维素/PEI 基抗菌水凝胶的抗菌性能也会增加; 当 PEI ≥ 12.88 mg/mL 时, 该水凝胶对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌活性均超过 99%。

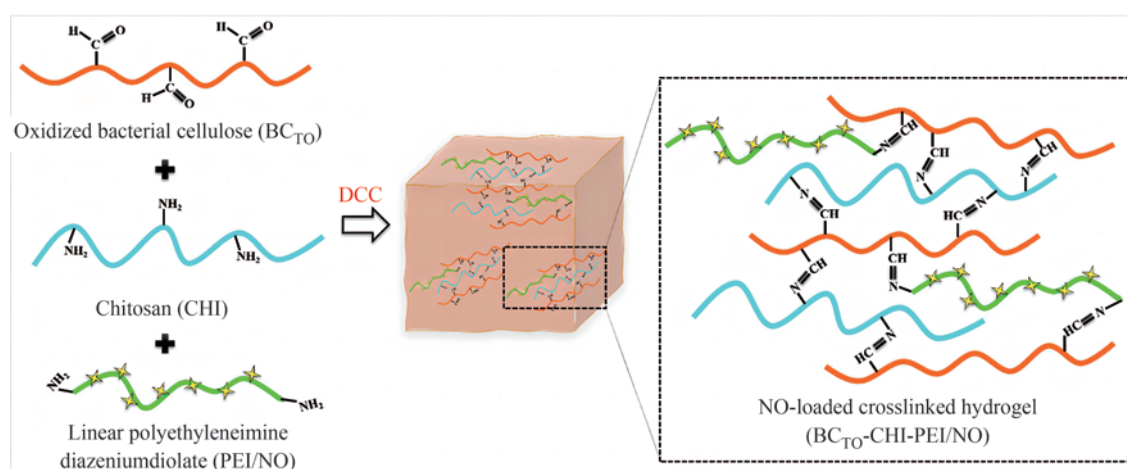


图2 化学交联法制备氧化细菌纤维素/壳聚糖/线性聚乙烯亚胺二氮二酸酯抗菌水凝胶膜^[39]

Figure 2 Scheme illustration of cross-linking reaction of oxidized BC (BC_{TO}) with chitosan (CHI) and linear polyethyleneimine diazeniumdiolate (PEI/NO) using N,N' -dicyclohexylcarbodiimide (DCC) as the crosslinker agent^[39]

化学交联所引入的抗菌剂分子与细菌纤维素表面结合牢固, 但抗菌剂常需要在溶剂作用下渗入细菌纤维素三维网络, 有机溶剂可能对细菌纤维素原有结晶结构产生破坏, 从而影响材料整体力学性能和气体通透性能。

1.1.3 化学接枝

化学接枝是指通过化学催化各类反应, 将有机抗菌剂分子以化学键链接方式接枝固定于细菌纤维素表面。化学催化反应常见有成酯反应、成酰胺键反应、成醚反应等; 有机抗菌剂主要为季铵盐、抗生素、壳聚糖等。如 Yang 等^[41]通过表面引发原子转移自由基聚合将聚(二烯丙基三甲基氯化铵)接枝到细菌纤维素表面形成带正电荷的抗菌微环境, 从而赋予细菌纤维素高效持久的抗菌性能。Zhang 等^[42]采用 N -异丙基丙烯酰胺化学接枝改性多孔细菌纤维素薄膜, 改性后的细菌

纤维素膜具有优异的抗菌效果, 可在接触后 6 min 内灭活 19.6 log 金黄色葡萄球菌和 29.1 log 大肠杆菌。Hamed 等^[43]首先使用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷对细菌纤维素进行胺官能化改性, 以提供与裂叶聚糖静电相互作用更好的表面微环境, 从而制备了一种由细菌纤维素和裂叶聚糖生物聚合物组成的新型水凝胶, 该水凝胶具有良好的机械、溶胀和抗菌性能。Rouabhi 等^[44]通过使用偶联剂 3-氨基丙基三乙氧基硅烷于细菌纤维素表面化学接枝精氨酸-甘氨酸-天冬氨酸-半胱氨酸(RGDC)肽, 然后将庆大霉素共价链接到细菌纤维素膜表面, 制备了一种接枝 RGDC 肽和庆大霉素的抗菌细菌纤维素聚合物, 该聚合物对变形链球菌(*S. mutans*)具有杀菌作用, 但对人真皮成纤维细胞无毒, 因此可用于改善伤口愈合和药物输送系统。

Xie 等^[45]采用羧甲基化和选择性氧化法制备

了双官能团修饰的细菌纤维素,进而通过化学催化氨基和醛基反应将壳聚糖化学键链固定于二醛羧甲基细菌纤维素网络中,从而制备抗菌二醛羧甲基细菌纤维素/壳聚糖复合材料(图3),该复合材料的抗菌率可达99%,且其伤口愈合效果和抗菌活性优于商业敷料。Deng等^[46]先采用催化氧化法制备了二醛改性的细菌纤维素,接着通过化学催化季氨化壳聚糖的胺基和二醛改性细菌纤维素的醛基之间希夫碱反应制备了可注射的抗菌自修复水凝胶,该复合水凝胶对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有优异的抗菌活性。Yuan等^[47]进一步通过化学催化壳聚糖、胶原蛋白与氧化细菌纤维素偶联制备了一种新型抗菌止血纳米复合材料,该纳米复合材料表现出优异的广谱抗菌性能、力学性能和体内生物降解性能,且可快速高效促进凝血过程,因此作为控制内出血的可吸收止血剂具有很大的应用潜力。

除了有机抗菌剂外,还可通过原位化学催化将无机纳米抗菌剂通过化学键链引入细菌纤维素

三维网络。其中AgNPs是最常用的高效无机抗菌剂,银离子(Ag^+)首先通过浸渍工艺吸附于细菌纤维素表面羟基,而后通过化学催化原位还原将吸附的 Ag^+ 还原为AgNPs固定于细菌纤维素表面。Liu等^[48]在二氢硫辛酸作为保护剂,硼氢化钠作为还原剂的体系中催化细菌纤维素表面硝酸银(AgNO_3)原位合成银纳米簇,从而制备了细菌纤维素-银纳米簇复合水凝胶,该水凝胶对革兰氏阴性菌和革兰氏阳性菌均表现出优异的抗菌活性。Zhang等^[49]采用相似的浸渍和还原工艺制备了聚乙烯醇/细菌纤维素/生物炭-AgNPs抗菌复合膜材料,该膜兼具过滤和高效抗菌功能,在饮用水处理领域具有巨大的应用潜力。Yang等^[50]进一步基于上述工艺技术制备了一种具有单面抗菌功效的AgNPs/细菌纤维素/羟基磷灰石水凝胶,其首先将细菌纤维素一面浸渍在氯化钙溶液中形成羟基磷灰石覆盖面,而后将细菌纤维素另一面浸渍在 AgNO_3 溶液中,纤维素上的羟基作催化剂原位还原制备AgNPs抗菌面,这种双面功能化水凝胶

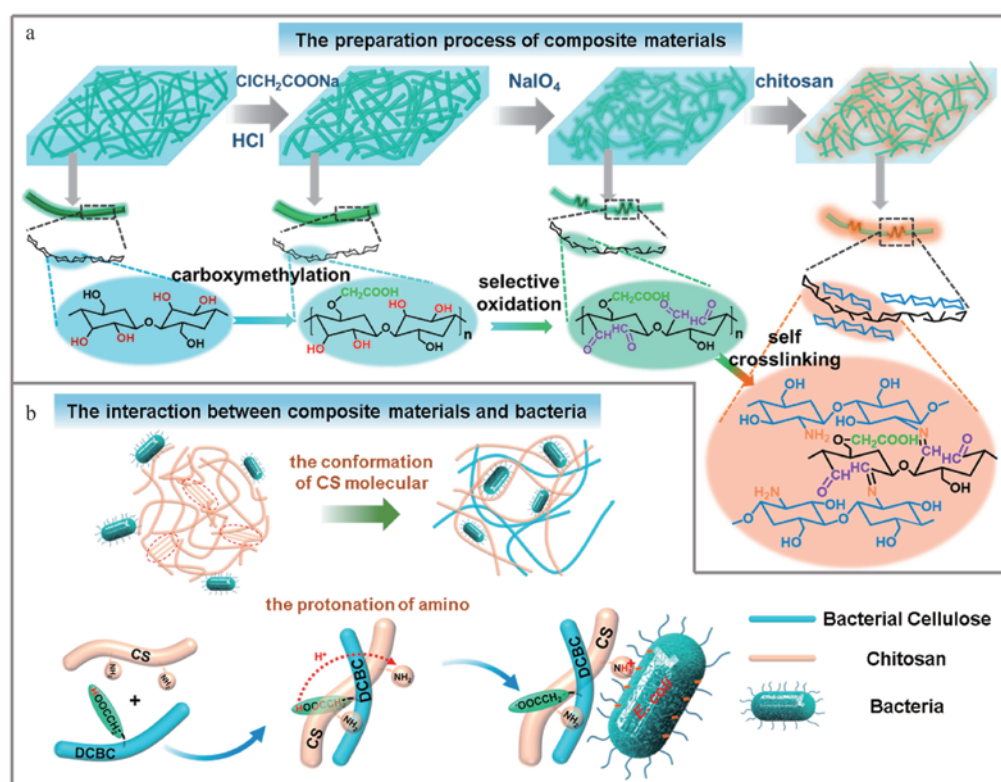


图3 二醛羧甲基细菌纤维素/壳聚糖抗菌复合材料的制备及抗菌作用的示意图:(a)复合材料的制备过程;(b)复合材料的抗菌原理^[45](2022 Elsevier 版权许可)

Figure 3 Scheme illustration of the preparation of antimicrobial self-crosslinking to form dialdehyde carboxymethyl bacterial cellulose/chitosan composites (S-DCBC/CS): (a) preparation of composite materials; (b) molecular interaction between composite materials and bacteria (Reprinted with permission from Ref. [45]; Copyright 2022 Elsevier)

不仅具有显著的抗菌活性,还具有有效的骨再生功能。除了化学催化还原,热还原法也被用于制备AgNPs改性的抗菌细菌纤维素功能材料。Wu等^[51]首先利用2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基氧化细菌纤维素膜,而后在热还原作用下直接将AgNO₃于细菌纤维素表面原位合成抗菌AgNPs,制备了一种AgNPs-细菌纤维素复合材料,该复合材料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌活性分别为100%和99.2%。除了无机AgNPs抗菌剂,AuNPs抗菌剂也可通过相似方法引入细菌纤维素。Windarsih等^[52]通过将细菌纤维素浸泡在氯化金溶液,而后利用硼氢化钠作为还原剂原位还原将AuNPs化学键链固定于细菌纤维素表面,制备了AuNPs-细菌纤维素复合材料,该复合材料对大肠杆菌、铜绿假单胞菌、伤寒沙门氏菌(*S. typhi*)以及金黄色葡萄球菌等细菌均具有显著的抗菌活性。此外,Shahriari-Khalaji等^[53]利用原位还原技术将锰、钴、铜、锌、铈等其他金属离子也以化学键链形式固定于细菌纤维素表面,制备了具有优良抗菌活性的抗菌细菌纤维素复合膜,该膜有望用作医用凝胶敷料。

除了有机抗菌剂以及无机抗菌剂外,生物酶类抗菌剂也可以通过化学接枝法固定于细菌纤维素表面。Zhao等^[54]先采用高碘酸钠氧化细菌纤维素,之后化学接枝葡萄糖氧化酶和L-精氨酸,制备了一种双功能改性抗菌细菌纤维素功能材料,该功能材料在低葡萄糖氧化酶浓度下,对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和铜绿假单胞菌的抑菌率分别为95.8%、95.7%和89.1%。

相比于物理吸附和化学交联,化学催化接枝所修饰的抗菌剂分子结合牢固,但由于细菌纤维素分子内及分子间强大的氢键作用,其在常规有机溶剂和水中的溶解度很低,因此化学接枝反应所引入的抗菌基团含量偏低、且分布不均。若采用强极性有机溶剂,则使细菌纤维素原有结晶结构及优良力学性能遭到破坏,且有机溶剂对环境污染严重,不适合量产。

1.2 原位改性

原位改性是指在细菌纤维素发酵合成过程中完成的,通常分为两种改性技术,一种不涉及化学键的断裂或生成,是一种生物法原位共混改性技术。另一种涉及新化学键的生成,是一种生物法原位共聚技术。

1.2.1 原位共混

原位共混改性是指在细菌纤维素发酵合成过程中向发酵培养基内加抗菌剂分子,抗菌剂分子与纤维素亚纤维或微纤维间相互吸附、缠结,从而共混包裹于所合成的细菌纤维素纳米纤维网络中,形成抗菌细菌纤维素功能材料,整个改性过程不涉及化学键的断裂或生成。原位共混改性常用的抗菌剂为有机大分子抗菌剂及无机纳米抗菌剂。Zhang等^[55]在微生物发酵合成细菌纤维素过程中将壳聚糖(0.25%~0.75% (w/v))添加到培养基中,可原位共混改性制备抗菌壳聚糖/细菌纤维素复合水凝胶,该复合水凝胶对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌表现出抑菌性能。Chen等^[56]进一步在微生物发酵合成细菌纤维素过程中将抗菌剂羟丙基三甲基氯化铵壳聚糖和生物活性材料胶原蛋白不断喷淋于培养基中,可均匀逐层原位共混改性制备抗菌胶原蛋白-羟丙基三甲基氯化铵壳聚糖-细菌纤维素功能敷料,该敷料对金黄色葡萄球菌具有优异的抗菌性能。而Gao等^[57]提出了一种悬浮剂悬浮后原位共混新策略制备抗菌细菌纤维素功能材料,其首先采用黄原胶作为悬浮剂,该悬浮剂可将水不溶性植物提取物厚朴酚均匀、稳定地分散在培养基中,从而在细菌纤维素发酵合成过程中原位共混改性制备抗菌细菌纤维素/黄原胶/厚朴酚功能材料,该功能材料结晶度有所降低,溶胀率显著提高,对革兰氏阳性菌和真菌有较强的抑制作用,对革兰氏阴性菌的抑制作用较弱。

Sarkandi等^[58]通过原位共混法,将AgNO₃和木醋杆菌(*A. xylinum*)同时放在培养基中进行静态发酵合成细菌纤维素,通过培养基中的绿茶作为还原剂原位还原合成AgNPs,与纤维丝微丝束共混,制备了细菌纤维素/AgNPs复合材料,该复合材料对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌活性为100%,为伤口敷料和生物医用材料的制备提供了新思路。此外,Wan等^[59]将银纳米线悬浮液反复喷淋于细菌纤维素的培养基中,分步原位共混制备了银纳米线改性的细菌纤维素复合材料,该复合材料对革兰氏阳性金黄色葡萄球菌和革兰氏阴性大肠杆菌均有抗菌活性。而Shen等^[60]通过向发酵液中添加光敏抗菌剂二硫化钼,采用原位共混法制备了一种新型光敏抗菌剂包埋的细菌纤维素纳米复合材料(图4),该材料于红外灯照射和过氧化氢存在下,光催化产生的羟基自由基和近红

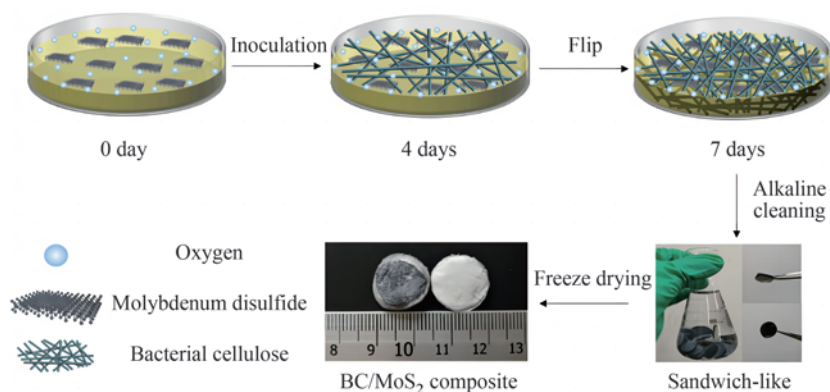


图4 多功能夹层式细菌纤维素/二硫化钼复合脚手架的设计策略^[60] (2021 Elsevier 版权许可)

Figure 4 Scheme illustration of fabricating multifunctional sandwich-like bacterial cellulose/MoS₂ composite scaffold (Reprinted with permission from Ref. [60]; Copyright 2021 Elsevier)

外光光热转换诱导的高温相结合,可对病原微生物具有协同灭活作用,对革兰氏阴性大肠杆菌和革兰氏阳性金黄色葡萄球菌表现出高达99.9999%的优异抗菌效果,在废水处理和消毒方面具有潜在的应用前景。

原位共混改性过程绿色、简单、条件温和、适合大规模生产。但大分子抗菌剂在细菌纤维素发酵体系中易发生沉降,从而造成其在改性功能材料中分布不均匀。此外,抗菌剂分子添加量过低所合成的材料达不到抗菌功效,而添加量过高则会灭杀生产细菌纤维素的菌株,造成功能材料产量低下;且原位共混改性过程容易破坏细菌纤维素本体结晶结构及优良力学性能。

1.2.2 原位共聚

原位共聚是指向细菌纤维素发酵培养基中外加具有抗菌功效的葡萄糖衍生物,将抗菌葡萄糖衍生物作为功能单体,将其与葡萄糖单体一起经微生物合成代谢途径直接生物共聚合成侧链含抗菌功能基团的细菌纤维素。刘梦迪^[61]以木醋杆菌为生产菌,利用氨基葡萄糖盐酸盐和葡萄糖混合物为共培养碳源,原位共聚制备了氨基改性细菌纤维素,该方法简单、环境友好、成本较低并有望实现规模化生产;所制备的表面胺基功能化细菌纤维素对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有显著的抗菌特性。然而,上述的抗菌分子——氨基葡萄糖也可在生物共聚过程中灭杀木醋杆菌,从而使得功能材料催化产率下降。为了克服这个问题,Liu等^[62]探索了一种采用光敏抗菌剂-聚集诱导发光分子修饰的葡萄糖作为共聚单体,生物共聚合成光敏抗菌细菌纤维素功能材料的新方法。他

们团队首先化学合成了光敏抗菌葡萄糖衍生物四苯乙烯-1-苯乙烯基-吡啶-葡萄糖,进而在木醋杆菌催化作用下将该光敏抗菌葡萄糖衍生物作为功能单体与葡萄糖生物共聚制备抗菌功能细菌纤维素(图5a)。研究表明该抗菌功能细菌纤维素的抗菌功效可通过控制光敏抗菌葡萄糖衍生物投料比来有效调控,生物合成的抗菌功能细菌纤维素对真核细胞无毒,在光照射下可产生活性氧自由基而具备抗菌功效,有望在皮肤损伤修复领域作为功能敷料应用(图5b)。

原位共聚过程简单、绿色、条件温和、抗菌葡萄糖衍生物作为功能单体,其侧基所修饰的抗菌官能团结构可控、易规模化生产。但目前关于生物共聚合成机理不明,过去很长时间研究进展缓慢;抗菌葡萄糖衍生物分子化学合成通常涉及步骤繁多的糖羟基保护-脱保护步骤,且产物分离提纯麻烦,过程使用大量高沸点极性有机溶剂,溶剂回收困难。此外,抗菌葡萄糖衍生物本身作为一种小分子抗菌剂,可在生物共聚过程中杀死发酵微生物,使得共聚过程受到一定程度影响。

1.3 共混再生改性

共混再生改性是指将纯化后的细菌纤维素粉碎分散制备成浆料或溶解成均相溶液,再与其他抗菌剂分子按照适当的比例混合,之后利用冷冻干燥、流延成膜、3D打印等加工技术再生成抗菌细菌纤维素功能材料。如Shao等^[63]先将细菌纤维素膜切片并粉碎以形成细菌纤维素浆料,之后与海藻酸钠溶液混合得到均匀的细菌纤维素/海藻酸钠分散液,最后将磺胺嘧啶银引入细菌纤维素/海藻酸钠分散液,冷冻干燥,制备多孔细菌纤

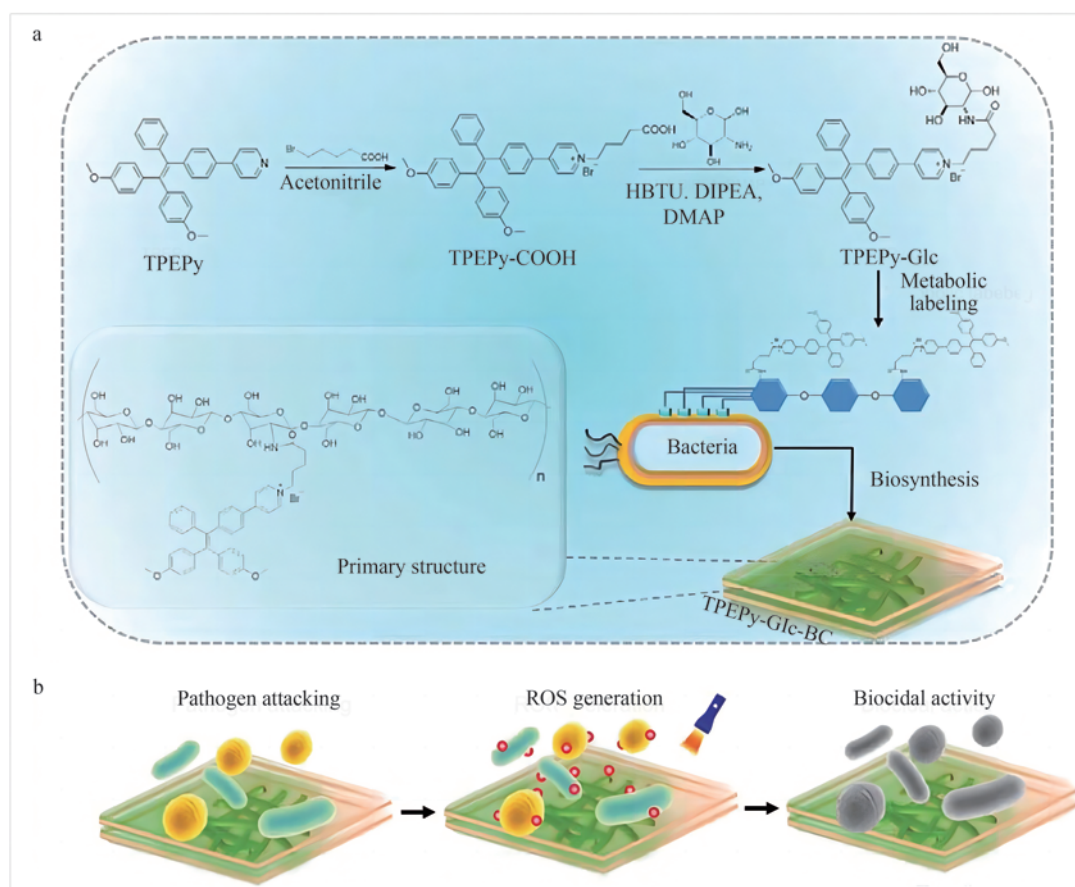


图5 生物原位共聚法制备光敏性抗菌细菌纤维素凝胶膜及抗菌原理示意图:(a)采用生物原位共聚法合成抗菌四苯乙烯-1-苯乙烯基-吡啶-葡萄糖-细菌纤维素凝胶膜;(b)光敏性抗菌细菌纤维素凝胶膜释放活性氧自由基的杀菌原理^[62] (2022 John Wiley and Sons 版权许可)

Figure 5 Scheme illustration of synthesis of photosensitizable bacterial cellulose with high antibacterial property by biocopolymerization method and the mechanism of antibacterial: (a) synthesis of antibacterial tetraphenylethylene-1-phenylvinyl-pyridine-glucose-bacterial cellulose (TPEPy-Glc-BC) gel membrane by biocopolymerization method; (b) mechanism of photosensitive antibacterial bacteria cellulose releasing reactive oxygen species for sterilization (Reprinted with permission from Ref. [62]; Copyright 2022 John Wiley and Sons)

纤维素/海藻酸钠-磺胺嘧啶银复合材料,该复合材料对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和白色念珠菌表现出优异的抗菌性能,与人胚胎肾细胞具有良好的生物相容性,有望用作伤口敷料。Yang等^[64]用PEI对氧化石墨烯(graphite oxide, GO)进行修饰改性,而后再将细菌纤维素浆料与GO-PEI溶液以不同的比例混合,最后在50℃的温度下干燥获得GO-PEI/细菌纤维素纳米复合膜,该纳米复合膜对酿酒酵母表现出较强的抗菌作用。Barjasteh等^[65]通过共混再生制备了新型银基金属有机骨架改性的双纳米纤维壳聚糖/细菌纤维素伤口敷料,该伤口敷料具有良好的生物相容性、伤口愈合性以及组织再生能力,并对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌有着显著的抗菌性能。同样地,Zhang等^[66]通过共

混再生制备了铜掺杂碳纳米片@细菌纤维素纳米晶须/聚N-异丙基丙烯酰胺水凝胶,其中掺杂铜原子的碳基纳米片具有过氧化物酶模拟活性,可以催化过氧化氢分解为高活性羟基自由基,起到抗菌作用;该纳米水凝胶可在6h内分别灭活6.36 log的金黄色葡萄球菌和6.01 log的大肠杆菌。

共混再生改性工艺成熟,抗菌剂分布均匀,然而由于细菌纤维素结晶度高,在一般溶剂体系中难以溶解,须使用氯化锂(LiCl)/二甲基乙酰胺(DMAC)等高沸点强极性有机溶剂及氢氧化钠(NaOH)等强碱溶液,且共混再生过程往往会破坏细菌纤维素本身的结晶结构以及优良的机械性能。

综上所述,目前抗菌细菌纤维素可以根据改

性方法分为三大类：后功能改性、原位改性、共混再生改性。其中后功能改性又包含物理吸附、化学交联、化学接枝等手段；原位改性包含原位共混和原位共聚等手段。每种改性方法都各有优缺

点以及特定的应用前景(表1)。在实际应用中,应根据具体使用的场合的需求,选择合适的改性方法。如植入体内抗菌细菌纤维素具有较长服役期,对抗菌性能的持久性和稳定性要求比较高。

表1 抗菌细菌纤维素不同制备方法的对比

Table 1 Comparison of different kinds of preparation method for antibacterial bacterial cellulose

改性方法	优点	缺点	应用	文献
后功能化改性-物理吸附	简单,温和,绿色	不稳定,不能定量分析	包装材料,生物医学,水处理	[21~34]
后功能化改性-化学交联	稳定	步骤繁多,污染环境	包装材料,生物医学	[35~40]
后功能化改性-化学接枝	稳定	步骤繁多、污染环境,材料易被破坏	包装材料,生物医学,水处理	[41~54]
原位改性-原位共混	稳定,温和,绿色	功能分子分布不均匀,破坏晶体结构	生物医学,水处理	[55~60]
原位改性-原位共聚	稳定、绿色、结构可控	葡萄糖衍生物需多步合成以及分离工艺难	生物医学	[61,62]
共混再生	工艺成熟	破坏晶体结构	包装材料,生物医学	[63~66]

2 抗菌细菌纤维素功能材料的应用

抗菌细菌纤维素功能材料不仅具有细菌纤维素本身优异的理化特性,还具有优良的抗菌性能,因此在生物医学、包装材料、水处理、功能纺织等新兴领域具有潜在的应用前景(图6)。以下分别介绍其在各个领域的应用详情。

2.1 生物医学

抗菌细菌纤维素功能材料具有独特的三维(3D)网络结构、持水性高、渗透性佳、力学性能高、

生物相容性佳、抗菌性能优异。在生物医学领域实际应用中,其内毒素含量也可以很好地被控制在20个内毒素单位以下,符合美国药品监督管理局对生物医学材料使用的要求^[2]。这些优点使抗菌细菌纤维素功能材料在伤口敷料、组织工程(骨组织再生、人造皮肤、人造血管等)等生物医学领域应用受到极大的关注。

2.1.1 伤口敷料

抗菌细菌纤维素功能材料作为一种新型的伤口敷料,除了持水性高、透气性佳、力学性能高、

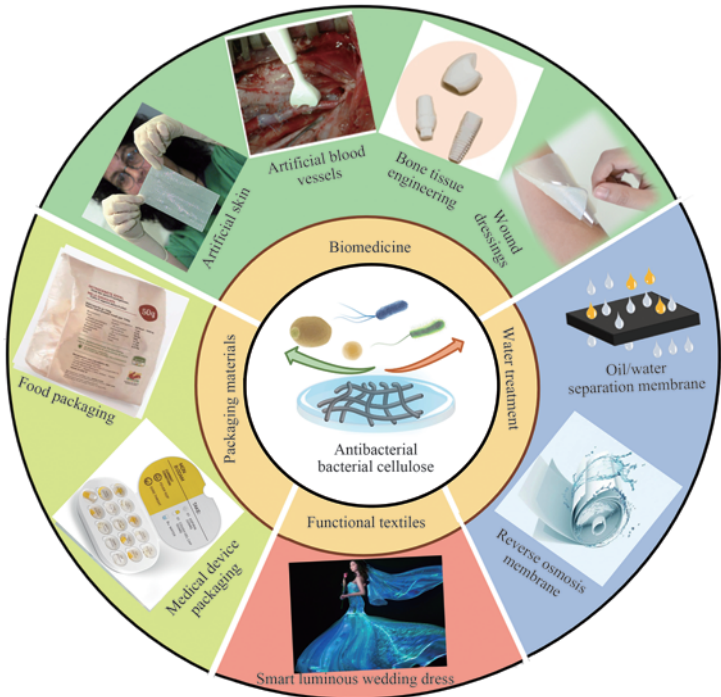


图6 抗菌细菌纤维素的应用

Figure 6 Applications of antibacterial bacterial cellulose

生物相容性佳等优点,还具有排除渗出物的同时允许汗液和气体交换,减少疼痛和电解质及蛋白质的损失,预防细菌感染,加速伤口闭合等优点,因此在促进伤口愈合方面具有重要应用价值。Yang等^[67]在高碘酸钠氧化条件下,以细菌纤维素、明胶和多巴胺为原料,制备了具有抗菌功能的冷冻凝胶敷料,该敷料对多种革兰氏阳、阴性细菌均具有明显的抗菌活性,且可促进抗炎巨噬细胞极化,胶原沉积和新生血管形成,加速伤口修复。此外,Xie等^[68]制备了一种具有抗菌特性的细菌纤维素/多巴胺/AgNPs抗菌复合材料,该复合材料具有稳定的抗菌性能和生物相容性,在抗菌敷料应用方面具有巨大的潜力。Deng等^[69]开发了一种含有载银沸石咪唑酸骨架-8的抗菌剂功能细菌纤维素水凝胶,该水凝胶显示出增强的抗菌活性,大肠杆菌和金黄色葡萄球菌在其表面的存活率仅为0.85%和0.39%,并且该材料还具有令人满意的生物相容性和良好的血管生成能力,可以有效用于促进伤口修复。Zmejkoski等^[70]制备了一种具有抗菌功能的石墨烯量子点-细菌纤维素复合水凝胶,该复合水凝胶具有优异抗菌特性,在消毒或伤口愈合方面显示出独特的优势。

2.1.2 组织工程

抗菌细菌纤维素功能材料具有优异的生物相容性,且三维网络丝状结构是一种天然类细胞外基质(ECM)仿生结构,有利于细胞粘附增殖。此外,抗菌功能的赋予使其在生物医用过程中免受微生物感染。作为一种潜在的组织工程医用生物材料,抗菌细菌纤维素功能材料在骨组织再生、人造皮肤、人造血管等领域具有广泛应用研究。Umar Aslam Khan等^[71]利用自由基聚合技术将羟基磷灰石纳米颗粒、GO、 β -葡聚糖修饰到细菌纤维素表面,之后利用冷冻干燥技术制造了用于硬组织再生的多孔支架,该新型多孔支架具有优异的抗菌性、生物相容性以及良好的机械强度,可用于骨组织工程。肖建^[72]采用细菌纤维素和非离子型三嵌段共聚物为双模板剂,辅助溶胶-凝胶技术合成了一种新型的药物控制系统,即三维有序介孔生物活性玻璃纳米管支架。该玻璃纳米管支架对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌具有明显的抗菌性能,且随着铜含量的增加,该玻璃纳米纤维支架抗菌效果越明显;此外该支架还具有良好的理化性能和骨传导性能,以及极佳的生长因子或

药物释放性能,可促进骨组织修复。Sajjad等^[73]通过将细菌纤维素浸渍在改性蒙脱石溶液中,制备了改性蒙脱石-细菌纤维素的抗菌材料,该材料对相关病原体有抗菌活性,且表现出增强的伤口愈合性,可有效用于人造皮肤的研制。孙东平等^[74]采用液相化学还原法,在细菌纤维素空间网络结构里进行原位还原AgNPs,制备了载银的抗菌细菌纤维素功能材料,该材料具有良好的吸液性和保水能力,且对大肠杆菌、酵母菌(*Yeast*)和白色念珠菌(*C. albicans*)都有理想的抗菌性能,可用于人造皮肤领域。此外,Li等^[75]制备了一种细菌纤维素/壳聚糖-肝素抗菌复合管,该复合管具有良好的力学性能、优异抗菌性能以及细胞相容性,可用于小口径人造血管领域。Tang等^[76]采用热诱导相分离法制备了聚乙烯醇-细菌纳米纤维素抗菌管状复合材料,该管状复合材料保留了细菌纳米纤维素管的三维网络结构,且力学性能和透水性得到显著提高,可用于血管移植领域。

2.2 包装材料

抗菌包装材料可以保护食品和医药在储运过程中免受病原体的侵扰,提高食品和药品的货架寿命,从而减少对抗生素、防腐剂和抗氧化剂等化学添加剂的依赖使用。而抗菌细菌纤维素功能材料不仅集合了高化学纯度、高力学性能及抗菌特性,还可以完全生物降解,在食品和医药包装领域具有巨大的应用前景。Almeida等^[77]通过溶液浇铸共混再生法制备了一种含热塑淀粉、细菌纤维素和没食子酸薄膜,该薄膜具有良好的机械和耐水性能,且没食子酸赋予了薄膜优异的紫外线阻挡性能、抗氧化和抗菌活性,是一种有前途的活性食品包装新材料。Yin等^[78]采用物理吸附法将壳聚糖和壳聚寡糖分别固定于细菌纤维素表面成功制备细菌纤维素-壳聚糖和细菌纤维素-壳聚寡糖复合材料,这两种复合材料均对细菌表现出显著的抗菌性能,其中细菌纤维素-壳聚糖复合材料对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑制率分别为 $(99.99 \pm 0.01)\%$ 和 $(99.99 \pm 0.01)\%$,而细菌纤维素-壳聚寡糖复合材料对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑制率分别为 $(99.64 \pm 0.18)\%$ 和 $(90.56 \pm 0.06)\%$,这两种抗菌复合膜在抗菌食品包装和医疗器械包装领域具有潜在的应用。Jipa等^[79]以细菌纤维素粉末、聚乙二醇和山梨酸为原材料制备了一种抗菌薄膜,该薄膜溶胀程度、水蒸气渗透性和水溶性

随山梨酸含量的增加而增加,随细菌纤维素粉末的添加而降低,并对大肠杆菌具有良好的抗菌性能,有望成为具有前景的抗菌食品包装材料。此外,Zhu等^[80]制备了一种聚赖氨酸/细菌纤维素复合材料,该复合材料对广谱的革兰氏阳性和革兰氏阴性菌具有抑菌或杀菌活性,且使用该复合材料包装的香肠的保质期比对照组的保质期长。

2.3 水处理

作为一种新型生物纳米纤维素膜,抗菌细菌纤维素功能膜由于其独特的理化性质,如多孔、高机械强度及含有大量羟基功能团等特性,在膜法废水处理领域引起了许多研究人员的兴趣。Ma等^[81]通过AgNO₃热分解制备了含AgNPs的抗菌碳化细菌纤维素复合膜,该复合膜具有较大的比表面积,优异的生物相容性、抗氧化性和吸附能力,可以有效减少污染物的迁移和生物利用度,有望作为潜在的水净化用材料。Wahid等^[82]制备了一种新型的细菌纤维素/二氧化钛@ZnONPs纳米复合膜,该复合膜对革兰氏阳性和革兰氏阴性细菌菌株均具有高抗菌活性,且随着复合膜中ZnONPs含量的增加,其抗菌活性也随之增加,可用于微生物污染的废水处理。Li等^[83]通过一种新颖而简便的电吸附方法将天然杀菌肽-乳酸链球菌素结合到细菌纤维素膜表面,从而制备了具有优异耐久性的抗菌活性纳米多孔膜,该膜通过表面物理吸附、离子键合和活性微生物杀灭协同作用,实现了出色的去除有机染料和出色的灭菌消毒特性,有望用于下一代膜过滤器,实现污水净化。Jiang等^[84]制备了一种新型抗生物污染GO/细菌纤维素复合超滤膜。与之前报道的水处理氧化石墨烯膜相比,该膜具有优异的抗菌性能,且在剧烈的机械搅拌或超声处理甚至更高的压力下都表现出优异的稳定性。更重要的是,光照射下,该膜表现出优异的光热高效杀菌性能,为实现用于水净化的新型、高效、环保的抗生物污染膜提供了新思路。

2.4 功能纺织

随着社会的发展和人们对健康的重视,开发研究智能织物对人体运动状态进行实时的监测及可穿戴电子设备供能具有重要的意义,将引领人们的生活走向智能化。抗菌细菌纤维素功能材料具有高比表面积、高力学性能、可完全生物降解以及优异的抗菌特性,使得其成为自供能智能

织物基传感器的核心优选材料。Chen等^[85]通过真空过滤自组装工艺制备了银纳米线修饰的抗菌芳纶纳米纤维@细菌纤维素复合膜压力传感器,该复合膜具有优异的抗菌性能,且与未处理的细菌纤维素相比,其具有较高的抗拉强度,在智能织物基可穿戴电子产品中具有巨大的应用价值。Fatma等^[86]制备了一种抗菌聚多巴胺/聚吡咯/二氧化硫/细菌纤维素基摩擦纳米发电机,该摩擦纳米发电机对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均具有优异的抗菌活性,且表现出理想的电化学性能,在智能织物基可穿戴电子产品中具有巨大的前景。Sun等^[87]报道了一种基于细菌纤维素和石墨烯混合物的抗菌多功能集成、低功耗、无线柔性传感平台,该平台具有优异的抗菌及出色的压力传感性能,工作范围宽(20 Pa至30 kPa)、灵敏度高、循环稳定性好,可以用于有效监测生理信号和呼吸。

3 结论与展望

抗菌细菌纤维素功能材料不仅具备天然细菌纤维素的优异特性,还具有优异的抗菌功效,在储运及使用过程中能有效避免微生物污染所带来的负面影响。抗菌细菌纤维素功能材料的制备为细菌纤维素基新材料的广泛应用提供了强大的技术保障。目前国内外关于抗菌细菌纤维素功能材料的制备方法主要有三大类,即后功能化改性、原位改性、共混再生改性;每种改性方法均具有显著的优势,如后功能化改性不改变材料的本体性能,原位改性则使得材料的结构可控成为可能,而共混再生改性所涉及的现代各类加工制造技术及工艺成熟,可快速实现规模化制造。抗菌细菌纤维素功能材料目前除了在食品领域实现产业化,其在生物医学、包装材料、水处理、功能纺织等领域表现出了广阔的应用前景。

在前期研究的基础上,抗菌细菌纤维素功能材料未来研究的重点一方面需继续围绕开发高效、绿色、可控的制备技术开展基础研究工作,另一方面需要关注如何解决规模化生产过程中实现良好品控并降低制造成本开展应用研究。

此外,虽然抗菌细菌纤维素凝胶及膜等功能材料的优异特性使得其在众多领域已经被广泛研究,但关于细菌纤维素纳米原纤维材料的研究及安全性问题的讨论还比较少,未来需进一步关注并亟待解决。

参考文献

- 1 Jabbari, F.; Babaeipour, V. Bacterial cellulose as a potential biopolymer for wound care. A review. *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, **2024**, 73(6), 455–477.
- 2 Zhong, C. Y. Industrial-scale production and applications of bacterial cellulose. *Front. Bioeng. Biotechnol.*, **2020**, 8, 605374.
- 3 Bernardelli de Mattos, I.; Nischwitz, S. P.; Tuca, A. C.; Groeber-Becker, F.; Funk, M.; Birngruber, T.; Mautner, S. I.; Kamolz, L. P.; Holzer, J. C. J. Delivery of antiseptic solutions by a bacterial cellulose wound dressing: uptake, release and antibacterial efficacy of octenidine and povidone-iodine. *Burns*, **2020**, 46(4), 918–927.
- 4 Morais, E. S.; Silva, N. H. C. S.; Sintra, T. E.; Santos, S. A. O.; Neves, B. M.; Almeida, I. F.; Costa, P. C.; Correia-Sá, I.; Ventura, S. P. M.; Silvestre, A. J. D.; Freire, M. G.; Freire, C. S. R. Anti-inflammatory and antioxidant nanostructured cellulose membranes loaded with phenolic-based ionic liquids for cutaneous application. *Carbohydr. Polym.*, **2019**, 206, 187–197.
- 5 Shi, Z. J.; Zhang, Y.; Phillips, G. O.; Yang, G. Utilization of bacterial cellulose in food. *Food Hydrocoll.*, **2014**, 35, 539–545.
- 6 Mautner, A.; Bismarck, A. Bacterial nanocellulose papers with high porosity for optimized permeance and rejection of nm-sized pollutants. *Carbohydr. Polym.*, **2021**, 251, 117130.
- 7 da Silva, C. J. G.; de Medeiros, A. D. M.; de Amorim, J. D. P.; Almeida do Nascimento, H.; Converti, A.; Costa, A. F. S.; Sarubbo, L. A. Bacterial cellulose biotextiles for the future of sustainable fashion: a review. *Environ. Chem. Lett.*, **2021**, 19(4), 2967–2980.
- 8 Stanescu, P. O.; Radu, I. C.; Alexa, R. L.; Hudita, A.; Tanasa, E.; Ghitman, J.; Stoian, O.; Tsatsakis, A.; Ginghina, O.; Zaharia, C.; Shtilman, M.; Mezhev, Y.; Galateanu, B. Novel chitosan and bacterial cellulose biocomposites tailored with polymeric nanoparticles for modern wound dressing development. *Drug Deliv.*, **2021**, 28(1), 1932–1950.
- 9 Charpentier, P. A.; Maguire, A.; Wan, W. K. Surface modification of polyester to produce a bacterial cellulose-based vascular prosthetic device. *Appl. Surf. Sci.*, **2006**, 252(18), 6360–6367.
- 10 Numata, Y.; Mazzarino, L.; Borsali, R. A slow-release system of bacterial cellulose gel and nanoparticles for hydrophobic active ingredients. *Int. J. Pharm.*, **2015**, 486(1–2), 217–225.
- 11 Chantreau, G.; Sharma, M.; Abednejad, A.; Vilela, C.; Costa, E. M.; Veiga, M.; Antunes, F.; Pintado, M. M.; Sèbe, G.; Coma, V.; Freire, M. G.; Freire, C. S. R.; Silvestre, A. J. D. Bacterial nanocellulose membranes loaded with vitamin B-based ionic liquids for dermal care applications. *J. Mol. Liq.*, **2020**, 302, 112547.
- 12 Gedarawatte, S. T. G.; Ravensdale, J. T.; Johns, M. L.; Azizi, A.; Al-Salami, H.; Dykes, G. A.; Coorey, R. Effectiveness of bacterial cellulose in controlling purge accumulation and improving physicochemical, microbiological, and sensorial properties of vacuum-packaged beef. *J. Food Sci.*, **2020**, 85(7), 2153–2163.
- 13 Cheung, K. M.; Jiang, Z. L.; Ngai, T. Edible, strong, and low-hygroscopic bacterial cellulose derived from biosynthesis and physical modification for food packaging. *J. Sci. Food Agric.*, **2023**, 103(13), 6625–6639.
- 14 Alves, A. A.; Silva, W. E.; Belian, M. F.; Lins, L. S. G.; Galembeck, A. Bacterial cellulose membranes for environmental water remediation and industrial wastewater treatment. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, **2020**, 17(9), 3997–4008.
- 15 Jiang, J.; Zhu, J.; Zhang, Q.; Zhan, X.; Chen, F. A shape recovery zwitterionic bacterial cellulose aerogel with superior performances for water remediation. *Langmuir*, **2019**, 35(37), 11959–11967.
- 16 Kim, H. J.; Yim, E. C.; Kim, J. H.; Kim, S. J.; Park, J. Y.; Oh, I. K. Bacterial nano-cellulose triboelectric nanogenerator. *Nano Energy*, **2017**, 33, 130–137.
- 17 Zhang, J. T.; Hu, S. M.; Shi, Z. J.; Wang, Y. F.; Lei, Y. Q.; Han, J.; Xiong, Y.; Sun, J.; Zheng, L.; Sun, Q. J.; Yang, G.; Wang, Z. L. Eco-friendly and recyclable all cellulose triboelectric nanogenerator and self-powered interactive interface. *Nano Energy*, **2021**, 89, 106354.
- 18 范玲玲, 黎槟瑞, 张浩伟, 方艳. 表面抗菌功能涂层的构建及在生物医用材料中的应用研究. *高分子学报*, **2021**, 52(3), 253–271.
- 19 王杰, 范玲玲, 吴昊, 信丰学, 马江锋, 姜岷, 方艳. 基于功能高分子材料的生物被膜构建及其生物转化应用进展. *生物加工过程*, **2023**, 21(2), 133–143.
- 20 Gao, H.; Wang, J.; Wu, H.; Xin, F. X.; Zhang, W. M.; Jiang, M.; Fang, Y. Biofilm-integrated glycosylated membrane for biosuccinic acid production. *ACS Appl. Bio Mater.*, **2021**, 4(10), 7517–7523.
- 21 Cabañas-Romero, L. V.; Valls, C.; Valenzuela, S. V.; Roncero, M. B.; Javier Pastor, F. I.; Diaz, P.; Martínez, J. Bacterial cellulose-chitosan paper with antimicrobial and antioxidant activities. *Biomacromolecules*, **2020**, 21(4), 1568–1577.
- 22 Suneetha, M.; Won, S. Y.; Zo, S. M.; Han, S. S. Fungal carboxymethyl chitosan-impregnated bacterial cellulose hydrogel as wound-dressing agent. *Gels*, **2023**, 9(3), 184.

- 23 Wei, B.; Yang, G.; Hong, F. Preparation and evaluation of a kind of bacterial cellulose dry films with antibacterial properties. *Carbohydr. Polym.*, **2011**, 84(1), 533–538.
- 24 Shao, W.; Liu, H.; Wang, S. X.; Wu, J. M.; Huang, M.; Min, H. H.; Liu, X. F. Controlled release and antibacterial activity of tetracycline hydrochloride-loaded bacterial cellulose composite membranes. *Carbohydr. Polym.*, **2016**, 145, 114–120.
- 25 Napavichayanun, S.; Yamdech, R.; Aramwit, P. The safety and efficacy of bacterial nanocellulose wound dressing incorporating sericin and polyhexamethylene biguanide: *in vitro*, *in vivo* and clinical studies. *Arch. Dermatol. Res.*, **2016**, 308(2), 123–132.
- 26 Shen, Z. P.; Zhu, W.; Huang, Y. J.; Zhang, J. J.; Wu, Y. F.; Pan, Y. Z.; Yang, G.; Wang, D.; Li, Y.; Tang, B. Z. Visual multifunctional aggregation-induced emission-based bacterial cellulose for killing of multidrug-resistant bacteria. *Adv. Health. Mater.*, **2023**, 12(21), 2300045.
- 27 Homwan, W.; Chaisen, K.; Audtarat, S.; Suwonnachot, W.; Dasri, T. Preparation and antibacterial property of silver nanoparticles loaded into bacterial cellulose. *Mater. Res. Express*, **2023**, 10(5), 055004.
- 28 Li, Y.; Tian, Y.; Zheng, W. S.; Feng, Y.; Huang, R.; Shao, J. X.; Tang, R. B.; Wang, P.; Jia, Y. X.; Zhang, J. J.; Zheng, W. F.; Yang, G.; Jiang, X. Y. Composites of bacterial cellulose and small molecule-decorated gold nanoparticles for treating gram-negative bacteria-infected wounds. *Small*, **2017**, 13(27), 1700130.
- 29 Anwar, Y.; Ullah, I.; Alsheri, M.; AlJohney, B. O. *Ex-situ* synthesis of bacterial cellulose-copper oxide nanoparticles for effective chemical and biological properties. *Desalin. Water Treat.*, **2020**, 197, 182–190.
- 30 Melnikova, N.; Knyazev, A.; Nikolskiy, V.; Peretyagin, P.; Belyaeva, K.; Nazarova, N.; Liyaskina, E.; Malygina, D.; Revin, V. Wound healing composite materials of bacterial cellulose and zinc oxide nanoparticles with immobilized betulin diphosphate. *Nanomaterials*, **2021**, 11(3), 713.
- 31 Khalid, A.; Khan, R.; Ul-Islam, M.; Khan, T.; Wahid, F. Bacterial cellulose-zinc oxide nanocomposites as a novel dressing system for burn wounds. *Carbohydr. Polym.*, **2017**, 164, 214–221.
- 32 Zhang, G. M.; Chen, G. K.; Dong, M.; Nie, J.; Ma, G. P. Multifunctional bacterial cellulose/covalent organic framework composite membranes with antifouling and antibacterial properties for dye separation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, 15(27), 32903–32915.
- 33 Bayazidi, P.; Almasi, H.; Asl, A. K. Immobilization of lysozyme on bacterial cellulose nanofibers: characteristics, antimicrobial activity and morphological properties. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2018**, 107, 2544–2551.
- 34 Ataide, J. A.; de Carvalho, N. M.; Rebelo, M. A.; Chaud, M. V.; Grotto, D.; Gerenutti, M.; Rai, M.; Mazzola, P. G.; Jozala, A. F. Bacterial nanocellulose loaded with bromelain: assessment of antimicrobial, antioxidant and physical-chemical properties. *Sci. Rep.*, **2017**, 7(1), 18031.
- 35 Wang, Y. S.; Wang, C.; Xie, Y. J.; Yang, Y. Y.; Zheng, Y. D.; Meng, H. Y.; He, W.; Qiao, K. Highly transparent, highly flexible composite membrane with multiple antimicrobial effects used for promoting wound healing. *Carbohydr. Polym.*, **2019**, 222, 114985.
- 36 Arias, S. L.; Devorkin, J.; Spear, J. C.; Civantos, A.; Allain, J. P. Bacterial envelope damage inflicted by bioinspired nanostructures grown in a hydrogel. *ACS Appl. Bio Mater.*, **2020**, 3(11), 7974–7988.
- 37 Liu, S.; Chu, M. L.; Zhu, Y. J.; Li, L. F.; Wang, L.; Gao, H. C.; Ren, L. A novel antibacterial cellulose based biomaterial for hernia mesh applications. *RSC Adv.*, **2017**, 7(19), 11601–11607.
- 38 Gao, C.; Yan, T.; Du, J.; He, F.; Luo, H. L.; Wan, Y. Z. Introduction of broad spectrum antibacterial properties to bacterial cellulose nanofibers *via* immobilising ϵ -polylysine nanocoatings. *Food Hydrocoll.*, **2014**, 36, 204–211.
- 39 Hasan, N.; Lee, J.; Ahn, H. J.; Hwang, W. R.; Bahar, M. A.; Habibie, H.; Amir, M. N.; Lallo, S.; Son, H. J.; Yoo, J. W. Nitric oxide-releasing bacterial cellulose/chitosan crosslinked hydrogels for the treatment of polymicrobial wound infections. *Pharmaceutics*, **2021**, 14(1), 22.
- 40 Wahid, F.; Bai, H.; Wang, F. P.; Xie, Y. Y.; Zhang, Y. W.; Chu, L. Q.; Jia, S. R.; Zhong, C. Facile synthesis of bacterial cellulose and polyethyleneimine based hybrid hydrogels for antibacterial applications. *Cellulose*, **2020**, 27(1), 369–383.
- 41 Yang, Z. F.; Huang, R. K.; Zheng, B. N.; Guo, W. T.; Li, C. K.; He, W. Y.; Wei, Y. Q.; Du, Y.; Wang, H. M.; Wu, D. C.; Wang, H. Highly stretchable, adhesive, biocompatible, and antibacterial hydrogel dressings for wound healing. *Adv. Sci.*, **2021**, 8(8), 2003627.
- 42 Zhang, S. M.; Li, L.; Ren, X. H.; Huang, T. S. N-halamine modified multiporous bacterial cellulose with enhanced antibacterial and hemostatic properties. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2020**, 161, 1070–1078.
- 43 Hamed, S.; Shojasadati, S. A.; Najafi, V.; Alizadeh, V. A novel double-network antibacterial hydrogel based on aminated bacterial cellulose and schizophyllan. *Carbohydr. Polym.*, **2020**, 229, 115383.

- 44 Rouabhia, M.; Asselin, J.; Tazi, N.; Messaddeq, Y.; Levinson, D.; Zhang, Z. Production of biocompatible and antimicrobial bacterial cellulose polymers functionalized by RGDC grafting groups and gentamicin. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, 6(3), 1439–1446.
- 45 Xie, Y. J.; Qiao, K.; Yue, L. N.; Tang, T.; Zheng, Y. D.; Zhu, S. H.; Yang, H. Y.; Fang, Z. Y. A self-crosslinking, double-functional group modified bacterial cellulose gel used for antibacterial and healing of infected wound. *Bioact. Mater.*, **2022**, 17, 248–260.
- 46 Deng, L. L.; Wang, B. X.; Li, W. Y.; Han, Z. L.; Chen, S. Y.; Wang, H. P. Bacterial cellulose reinforced chitosan-based hydrogel with highly efficient self-healing and enhanced antibacterial activity for wound healing. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2022**, 217, 77–87.
- 47 Yuan, H. B.; Chen, L.; Hong, F. F. A biodegradable antibacterial nanocomposite based on oxidized bacterial nanocellulose for rapid hemostasis and wound healing. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(3), 3382–3392.
- 48 Liu, Y.; Wang, S. S.; Wang, Z. P.; Yao, Q. F.; Fang, S. S.; Zhou, X. F.; Yuan, X.; Xie, J. P. The *in situ* synthesis of silver nanoclusters inside a bacterial cellulose hydrogel for antibacterial applications. *J. Mater. Chem. B*, **2020**, 8(22), 4846–4850.
- 49 Zhang, L.; Zheng, S.; Hu, Z. H.; Zhong, L. L.; Wang, Y.; Zhang, X. M.; Xue, J. Q. Preparation of polyvinyl alcohol/bacterial-cellulose-coated biochar—nanosilver antibacterial composite membranes. *Appl. Sci.*, **2020**, 10(3), 752.
- 50 Yang, X. L.; Huang, J. J.; Chen, C. T.; Zhou, L.; Ren, H. J.; Sun, D. P. Biomimetic design of double-sided functionalized silver nanoparticle/bacterial cellulose/hydroxyapatite hydrogel mesh for temporary cranioplasty. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, 15(8), 10506–10519.
- 51 Wu, C. N.; Fuh, S. C.; Lin, S. P.; Lin, Y. Y.; Chen, H. Y.; Liu, J. M.; Cheng, K. C. TEMPO-oxidized bacterial cellulose pellicle with silver nanoparticles for wound dressing. *Biomacromolecules*, **2018**, 19(2), 544–554.
- 52 Windarsih, A.; Indrianingsih, A. W.; Maryana, R.; Apriyana, W.; Rosyida, V. T.; Nurhayati, S.; Jatmiko, T. H.; Ratih, D.; Suwanto, A. Gold modified bacterial cellulose from coconut water waste and its antibacterial activity. *Waste Biomass Valorization*, **2022**, 13(10), 4157–4164.
- 53 Shahriari-Khalaji, M.; Hong, S. Y.; Hu, G. Q.; Ji, Y.; Hong, F. F. Bacterial nanocellulose-enhanced alginate double-network hydrogels cross-linked with six metal cations for antibacterial wound dressing. *Polymers*, **2020**, 12(11), 2683.
- 54 Zhao, B. X.; Yuan, M. X.; Wang, L. Z.; Liu, Z. M.; Fu, X. D.; Mukhtar, H.; Zhu, C. L.; Sun, H.; Yao, M.; Mou, H. J. Antibacterial activity of bifunctional bacterial cellulose composite grafted with glucose oxidase and L-arginine. *Cellulose*, **2023**, 30(14), 8973–8984.
- 55 Zhang, P.; Chen, L.; Zhang, Q. S.; Hong, F. F. Using *in situ* dynamic cultures to rapidly biofabricate fabric-reinforced composites of chitosan/bacterial nanocellulose for antibacterial wound dressings. *Front. Microbiol.*, **2016**, 7, 260.
- 56 Zhou, C.; Yang, Z. F.; Xun, X. W.; Ma, L.; Chen, Z. J.; Hu, X. M.; Wu, X. D.; Wan, Y. Z.; Ao, H. Y. De novo strategy with engineering a multifunctional bacterial cellulose-based dressing for rapid healing of infected wounds. *Bioact. Mater.*, **2022**, 13, 212–222.
- 57 Gao, G.; Niu, S. F.; Liu, T. T.; Zhang, Y.; Zhao, X. Q.; Shi, Z. S.; Chen, S.; Wu, M. M.; Li, G. Q.; Ma, T. Fabrication of bacterial cellulose composites with antimicrobial properties by *in situ* modification utilizing the specific function-suspension containing water-insoluble magnolol. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2023**, 239, 124329.
- 58 Fadakar Sarkandi, A.; Montazer, M.; Harifi, T.; Mahmoudi Rad, M. Innovative preparation of bacterial cellulose/silver nanocomposite hydrogels: *in situ* green synthesis, characterization, and antibacterial properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2021**, 138(6), 49824.
- 59 Wan, Y. Z.; Yang, S. S.; Wang, J.; Gan, D. Q.; Gama, M.; Yang, Z. W.; Zhu, Y.; Yao, F. L.; Luo, H. L. Scalable synthesis of robust and stretchable composite wound dressings by dispersing silver nanowires in continuous bacterial cellulose. *Compos. Part B Eng.*, **2020**, 199, 108259.
- 60 Shen, H. Y.; Liao, S. Q.; Jiang, C. Y.; Zhang, J. W.; Wei, Q. F.; Ghiladi, R. A.; Wang, Q. Q. *In situ* grown bacterial cellulose/MoS₂ composites for multi-contaminant wastewater treatment and bacteria inactivation. *Carbohydr. Polym.*, **2022**, 277, 118853.
- 61 刘梦迪. 微生物合成功能性含氮纳米纤维素的研究. 南京: 南京理工大学, **2021**.
- 62 Liu, X. G.; Wu, M.; Wang, M.; Hu, Q. D.; Liu, J. J.; Duan, Y. K.; Liu, B. Direct synthesis of photosensitizable bacterial cellulose as engineered living material for skin wound repair. *Adv. Mater.*, **2022**, 34(13), 2109010.
- 63 Shao, W.; Liu, H.; Liu, X. F.; Wang, S. X.; Wu, J. M.; Zhang, R.; Min, H. H.; Huang, M. Development of silver sulfadiazine loaded bacterial cellulose/sodium alginate composite films with enhanced antibacterial property. *Carbohydr. Polym.*, **2015**, 132, 351–358.
- 64 Yang, X. N.; Xue, D. D.; Li, J. Y.; Liu, M.; Jia, S.

- R.; Chu, L. Q.; Wahid, F.; Zhang, Y. M.; Zhong, C. Improvement of antimicrobial activity of graphene oxide/bacterial cellulose nanocomposites through the electrostatic modification. *Carbohydr. Polym.*, **2016**, 136, 1152–1160.
- 65 Barjasteh, M.; Dehnavi, S. M.; Ahmadi Seyedkhani, S.; Rahnamaee, S. Y.; Golizadeh, M. Improved biological activities of dual nanofibrous chitosan/bacterial cellulose wound dressing by a novel silver-based metal-organic framework. *Surf. Interfaces*, **2023**, 36, 102631.
- 66 Zhang, S. M.; Hao, J. C.; Ding, F.; Ren, X. H. Nanocatalyst doped bacterial cellulose-based thermosensitive nanogel with biocatalytic function for antibacterial application. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2022**, 195, 294–301.
- 67 Li, Y.; Yang, Z. F.; Sun, Q.; Xu, R. J.; Li, R. J.; Wu, D. C.; Huang, R. K.; Wang, F.; Li, Y. Biocompatible cryogel with good breathability, exudate management, antibacterial and immunomodulatory properties for infected diabetic wound healing. *Adv. Sci.*, **2023**, 10(31), 2304243.
- 68 Xie, Y. J.; Yue, L. N.; Zheng, Y. D.; Zhao, L.; Liang, C. Y.; He, W.; Liu, Z. W.; Sun, Y.; Yang, Y. Y. The antibacterial stability of poly(dopamine) *in situ* reduction and chelation nano-Ag based on bacterial cellulose network template. *Appl. Surf. Sci.*, **2019**, 491, 383–394.
- 69 Deng, L. L.; Huang, Y. J.; Chen, S. Y.; Han, Z. L.; Han, Z. Z.; Jin, M. T.; Qu, X. Y.; Wang, B. X.; Wang, H. P.; Gu, S. Bacterial cellulose-based hydrogel with antibacterial activity and vascularization for wound healing. *Carbohydr. Polym.*, **2023**, 308, 120647.
- 70 Zmejkoski, D. Z.; Marković, Z. M.; Mitić, D. D.; Zdravković, N. M.; Kozyrovska, N. O.; Bugárová, N.; Todorović Marković, B. M. Antibacterial composite hydrogels of graphene quantum dots and bacterial cellulose accelerate wound healing. *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.*, **2022**, 110(8), 1796–1805.
- 71 Umar Aslam Khan, M.; Haider, S.; Haider, A.; Izwan Abd Razak, S.; Rafiq Abdul Kadir, M.; Shah, S. A.; Javed, A.; Shakir, I.; Al-Zahrani, A. A. Development of porous, antibacterial and biocompatible GO/n-HAp/bacterial cellulose/ β -glucan biocomposite scaffold for bone tissue engineering. *Arab. J. Chem.*, **2021**, 14(2), 102924.
- 72 肖健. 以细菌纤维素为模板的MBGs三维网络型纳米管支架的制备与性能研究. 天津: 天津大学, **2019**.
- 73 Sajjad, W.; Khan, T.; Ul-Islam, M.; Khan, R.; Hussain, Z.; Khalid, A.; Wahid, F. Development of modified montmorillonite-bacterial cellulose nanocomposites as a novel substitute for burn skin and tissue regeneration. *Carbohydr. Polym.*, **2019**, 206, 548–556.
- 74 孙东平, 杨加志, 李骏, 周伶俐, 于俊伟. 载银细菌纤维素抗菌敷料的制备及其抗菌性能的研究. *生物医学工程学杂志*, **2009**, 26(5): 1034–1038.
- 75 Li, X.; Tang, J. Y.; Bao, L. H.; Chen, L.; Hong, F. F. Performance improvements of the BNC tubes from unique double-silicone-tube bioreactors by introducing chitosan and heparin for application as small-diameter artificial blood vessels. *Carbohydr. Polym.*, **2017**, 178, 394–405.
- 76 Tang, J. Y.; Bao, L. H.; Li, X.; Chen, L.; Hong, F. F. Potential of PVA-doped bacterial nano-cellulose tubular composites for artificial blood vessels. *J. Mater. Chem. B*, **2015**, 3(43), 8537–8547.
- 77 Almeida, T.; Karamysheva, A.; Valente, B. F. A.; Silva, J. M.; Braz, M.; Almeida, A.; Silvestre, A. J. D.; Vilela, C.; Freire, C. S. R. Biobased ternary films of thermoplastic starch, bacterial nanocellulose and Gallic acid for active food packaging. *Food Hydrocoll.*, **2023**, 144, 108934.
- 78 Yin, N.; Du, R. P.; Zhao, F. K.; Han, Y.; Zhou, Z. J. Characterization of antibacterial bacterial cellulose composite membranes modified with chitosan or chitooligosaccharide. *Carbohydr. Polym.*, **2020**, 229, 115520.
- 79 Jipa, I. M.; Stoica-Guzun, A.; Stroescu, M. Controlled release of sorbic acid from bacterial cellulose based mono and multilayer antimicrobial films. *LWT-Food Sci. Technol.*, **2012**, 47(2), 400–406.
- 80 Zhu, H. X.; Jia, S. R.; Yang, H. J.; Tang, W. H.; Jia, Y. Y.; Tan, Z. L. Characterization of bacteriostatic sausage casing: a composite of bacterial cellulose embedded with ϵ -polylysine. *Food Sci. Biotechnol.*, **2010**, 19(6), 1479–1484.
- 81 Ma, B.; Chaudhary, J. P.; Zhu, J. G.; Sun, B. J.; Chen, C. T.; Sun, D. P. Construction of silver nanoparticles anchored in carbonized bacterial cellulose with enhanced antibacterial properties. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **2021**, 611, 125845.
- 82 Wahid, F.; Zhao, X. Q.; Cui, J. X.; Wang, Y. Y.; Wang, F. P.; Jia, S. R.; Zhong, C. Fabrication of bacterial cellulose with TiO_2 -ZnO nanocomposites as a multifunctional membrane for water remediation. *J. Colloid Interface Sci.*, **2022**, 620, 1–13.
- 83 Li, J. W.; Zhang, X. F.; Zhao, Y. D.; Ma, M. Z.; Song, Y.; Zheng, B.; Zhou, R. S.; (Ken) Ostrikov, K. Nisin electroadsorption-enabled multifunctional bacterial cellulose membranes for highly efficient removal of organic and microbial pollutants in water. *Chem. Eng. J.*, **2022**, 440, 135922.
- 84 Jiang, Q. S.; Ghim, D.; Cao, S. S.; Tadepalli, S.; Liu, K. K.; Kwon, H.; Luan, J. Y.; Min, Y. J.; Jun, Y.

- S.; Singamaneni, S. Photothermally active reduced graphene oxide/bacterial nanocellulose composites as biofouling-resistant ultrafiltration membranes. *Environ. Sci. Technol.*, **2019**, 53(1), 412–421.
- 85 Chen, S. Q.; Wang, Y. D.; Fei, B.; Long, H. F.; Wang, T.; Zhang, T. H.; Chen, L. Development of a flexible and highly sensitive pressure sensor based on an aramid nanofiber-reinforced bacterial cellulose nanocomposite membrane. *Chem. Eng. J.*, **2022**, 430, 131980.
- 86 Fatma, B.; Andrabi, S. M.; Gupta, S.; Verma, V.; Kumar, A.; Pitsalidis, C.; Garg, A. Biocompatible, breathable and degradable microbial cellulose based triboelectric nanogenerator for wearable transient electronics. *Nano Energy*, **2023**, 114, 108628.
- 87 Sun, J. Y.; Xiu, K. H.; Wang, Z. Y.; Hu, N.; Zhao, L. B.; Zhu, H.; Kong, F. Z.; Xiao, J. L.; Cheng, L. J.; Bi, X. Y. Multifunctional wearable humidity and pressure sensors based on biocompatible graphene/bacterial cellulose bioaerogel for wireless monitoring and early warning of sleep apnea syndrome. *Nano Energy*, **2023**, 108, 108215.