

doi: 10.12452/j.fxcxb.250519367

卟啉基共价有机骨架/茄尼醇复合材料 用于协同杀菌

许恒誉¹, 蒋志才¹, 刘 博^{1*}, 蔡兴华¹, 林建南¹, 乔跃辉¹, 陈昭定¹,
覃雪冰³, 吴金格³, 王永熙³, 郭敬轩^{2*}

(1. 浙江中烟工业有限责任公司, 浙江 宁波 315502; 2. 江南大学 分析测试中心, 江苏 无锡 214122;
3. 江南大学 化学与材料工程学院, 合成和生物胶体重点实验室, 江苏 无锡 214122)

摘 要: 该文以光敏剂(TAPP)和乙烯基单体为功能单元, 制备了卟啉基COF(TB), 进一步负载天然抗菌物质茄尼醇(Sol), 构建了集光动力/光热/化学杀菌于一体的新型复合材料(TB-Sol)。TB多孔结构对Sol吸附容量达 $207.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 其高度有序的结构确保了TAPP单元呈现出良好的产单线态氧和光热升温能力(TB的光动力性能为游离TAPP的191.51%)。Sol的引入进一步提升了TB-Sol的抗菌活性, 在 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的白光LED照射30 min后, TB-Sol($233 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)对大肠杆菌(*E. coli*) and 金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)的杀菌率分别达99.46%和97.34%, 远高于同等浓度的TB(82.62%和66.14%)。

关键词: 卟啉基共价有机骨架; 茄尼醇; 光疗; 细菌感染; 协同杀菌

中图分类号: O657.3; TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)01-0135-08

Porphyrin Based Covalent Organic Framework/Solanesol Composites for Synergistic Sterilization

XU Heng-yu¹, JIANG Zhi-cai¹, LIU Bo^{1*}, CAI Xing-hua¹, LIN Jian-nan¹, QIAO Yue-hui¹,
CHEN Zhao-ding¹, QIN Xue-bing³, WU Jin-ge³, WANG Yong-xi³, GUO Jing-xuan^{2*}

(1. Zhejiang Tobacco Industry Co., Ltd., Ningbo 315502, China; 2. Analytical and Testing Center, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 3. Key Laboratory of Synthetic and Biological Colloids, School of Chemical and Materials Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: Phototherapy sterilization offers advantages such as minimal side effects and broad-spectrum antibacterial efficacy, holding enormous potential for wide-ranging applications. Covalent organic frameworks(COFs) can effectively circumvent the issue of the reduced activity caused by disordered aggregation of traditional photosensitizers, showing promising application prospects in phototherapy sterilization. However, the interlayer π - π stacking inherent in COFs still leads to the aggregation of photosensitizer monomers, which compromises photodynamic activity. To address this, this study presents the synthesis of a porphyrin-based COF (TB) using photosensitizers and vinyl monomers as functional units, then loaded it with the natural antibacterial substance solanesol (Sol) to develop a novel composite material (TB-Sol) integrating photodynamic/photothermal/chemical sterilization. The adsorption capacity of TB porous structure for sol is $207.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. The highly ordered structure of TB ensures that the TAPP units exhibit excellent singlet oxygen generation and photothermal heating capabilities(the photodynamic performance of TB is 191.51% of that of free TAPP). The incorporation of Sol further improved the antibacterial activity of TB-Sol. Under $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ white LED irradiation for 30 minutes, the bactericidal rates of TB-Sol($233 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) against *Escherichia coli* (*E. coli*) and *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) achieved 99.46% and 97.34%, respectively, significantly higher than those of TB at the same concentration(82.62% and 66.14%, respectively).

Key words: porphyrin based covalent organic framework; solanesol; phototherapy; bacterial infection; synergetic sterilization

收稿日期: 2025-05-19; 修回日期: 2025-06-12

基金项目: 浙江中烟工业有限责任公司研发项目(QG/ZY-SK-005/01x)

* 通讯作者: 刘 博, 工程师, 研究方向: 烟草化学, E-mail: liub@zjtobacco.com

郭敬轩, 博士, 助理研究员, 研究方向: 分析化学, E-mail: guojingxuan@jiangnan.edu.cn

网络首发日期: 2025-11-07

细菌感染严重威胁人类健康,尤其是近年来细菌耐药性持续攀升,给公共卫生带来极大挑战^[1]。抗生素的过度使用与新型抗生素的匮乏,使环境中耐药细菌广泛滋生^[2],在医疗、兽医、农业等多领域泛滥^[3]。美国每年有超 280 万种疾病对抗生素耐药,仅 2019 年由细菌耐药导致的死亡人数就超过 3.5 万^[4]。抗生素耐药性的发展严重影响了抗菌药物的疗效,导致了高死亡率和高医疗费^[5]。因此,开发新型抗菌疗法迫在眉睫。

纳米技术助力新型抗菌药物诞生^[6-7],基于物理刺激的抗菌技术,如光疗对多重耐药细菌具有更全面有效的抗菌作用,可以降低细菌耐药的风险^[8-9]。光疗包括光热疗法(PTT)与光动力疗法(PDT),PTT 依靠光热试剂将光能转化为热能损伤微生物细胞^[10],PDT 凭借光敏剂(PSs)产生活性氧致细胞氧化损伤^[11],二者联用可提升抗菌效率^[12]。光热/光动力协同杀菌常使用大环化合物^[13],这些化合物具有高度共轭的刚性平面结构^[14],如卟啉、酞菁、苯噻嗪、卟啉染料、硼-二吡咯-甲烷等^[13]。但这些经典的大环 PSs 通常存在生物相容性不足、水溶性差等缺陷^[15-16],其自聚集猝灭限制了活性氧的产生与利用^[17-18]。共价有机骨架(COFs)作为新型结晶多孔聚合物材料^[19],具有结构简单、稳定性与生物相容性良好等优点^[20],其刚性多孔结构也利于单线态氧($^1\text{O}_2$)的储存和运输,可在一定程度上避免光敏剂自聚集猝灭^[21],在光疗杀菌领域展现出良好应用前景^[22]。但 COFs 的层间 π - π 堆叠仍会导致光疗材料聚集,削弱光动力活性^[23]。利用 COFs 的多孔结构吸附化学药物有望弥补光疗 COFs 的不足,实现增强型抗菌疗效。茄尼醇(Sol)作为一种由 9 个异戊二烯组成的脂肪族戊烯醇,主要存在于茄科植物(如烟草、番茄和马铃薯)中^[24],其生物活性和药用价值得到了广泛研究。目前已证实 Sol 是一种抗氧化物质^[25],并且具有抗炎和抗菌功能^[26],在生物医学领域具有良好的应用前景^[27]。

鉴于此,本文拟构建一种集多重抗菌作用于一体的新型 COFs/茄尼醇复合抗菌材料用于协同高效杀菌研究。以 5, 10, 15, 20-四-(4-氨基苯基)卟啉(TAPP)为光敏活性单元,2, 5-双(烯丙氧基)对苯二甲醛(BATA)为功能单体,通过席夫碱反应制备新型卟啉基 COF(TB),进一步通过多重吸附作用力(π - π 、氢键和疏水作用力)负载天然抗菌材料 Sol,构建集光动力/光热/化学杀菌于一体的新型复合材料(TB-Sol)。并考察了其对大肠杆菌(*E. coli*)和金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)的协同增强杀菌效果,以为新型高效抗菌材料的制备提供理论基础。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

BSA124S 电子天平(赛多利斯公司,德国);KQ3200DB 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司,中国);鼓风恒温干燥箱(合肥华德利有限公司,中国);DZK-K50B 真空干燥箱(合肥达斯卡特生物科技有限公司,中国);Centrifuge 5810R 高速离心机(艾本德公司,德国);JEM-2100 透射电子显微镜(日本株式会社,日本);D2PHASER 粉末 X 射线衍射仪(布鲁克公司,德国);NicolettiS5 型傅里叶变换红外光谱仪(赛默飞世尔科技有限公司,美国);UV-3600 PLUS 紫外-可见-近红外分光光度计(岛津公司,日本);E2695 高效液相色谱仪(沃特世公司,美国);FLIR E50 红外热成像仪(美国菲利尔公司,美国)。

正丁醇(BuOH)和 1, 4-二氧六环(Diox)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。四氢呋喃(THF)、苯甲醇(BnOH)、乙醇(EtOH)、甲醇(MeOH)、二甲基亚砜(DMSO)和乙酸(AcOH)购自国药集团化学试剂有限公司。9, 10-蒽二酰基-双(亚甲基)二马来酸(ABDA)和邻二氯苯(*o*-DCB)购自上海麦克林生化科技股份有限公司。Sol 购自北京索莱宝科技有限公司。超纯水购自杭州娃哈哈集团有限公司。TAPP 和 BATA 购自吉林中科院研伸科技有限公司。磷酸盐缓冲液(PBS),LB 琼脂粉(FMB 级)和 Luria Bertani (LB)肉汤粉(FMB 级)的预混合粉末由生工生物工程(上海)股份有限公司提供。*E. coli* (ATCC 25922)和 *S. aureus* (ATCC 25923)为实验室的冷冻细菌。所有化学品和试剂均为分析级或以上。

1.2 TB 的制备

将 BATA(0.12 mmol, 29.5 mg)和 TAPP(0.06 mmol, 40.8 mg)加入 Schlenk 反应管中,再加入反应溶剂(1.5 mL *o*-DCB 和 1.5 mL BuOH)。超声 5 min 后加入 0.3 mL AcOH($3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),继续超声 5 min。所得反应体系通过冷冻-充氮气-抽真空-再解冻循环脱气 3 次后,置于恒温油浴下 120°C 密封搅拌反应 5 d。

反应结束后将溶液冷却至室温,离心,收集沉淀,并用THF洗涤5次。最后,所得沉淀在60℃下真空干燥,得最终产物(TB)。

1.3 TB-Sol的制备

称取Sol纯品5.0 mg,用乙醇-水(体积比9:1)溶解,倒入10 mL容量瓶中,并用乙醇-水(9:1)溶液定容,得到0.5 mg·mL⁻¹的Sol溶液。在2 mL离心管内加入1.0 mg TB和1 mL 0.5 mg·mL⁻¹的Sol溶液,恒温摇床振荡5 h(200 r/min)后,离心(10 000 r/min, 5 min)收集产物,干燥后得到所需复合抗菌材料TB-Sol。离心后的上清液取出备用,用于后续吸附量的测定。

1.4 Sol吸附量的测定

本文采用高效液相色谱(HPLC)法测定TB对Sol的吸附性能,具体步骤如下:将Sol配制成不同质量浓度(1、2、5、10、20、30 mg/L)的标准溶液,用HPLC进行测定。以Sol的质量浓度值作为横坐标,相应的峰面积作为纵坐标,进行线性拟合,得到Sol标准曲线。进一步对TB-Sol制备体系离心后的上清液进行测定,以确定TB对Sol的吸附量。

1.5 光动力性能测定

使用ABDA(5×10⁻³ mol·L⁻¹)作为¹O₂指示剂探究TB材料的光动力性能。将100 μL ABDA的DMSO溶液(5×10⁻³ mol·L⁻¹)与9.9 mL TB的水溶液(202 μg·mL⁻¹)置于50 mL离心管中混匀;然后用不同功率(50、100、150 mW·cm⁻²)的白色LED灯照射不同的时间(0、3、6、9、12、15、18、21、24、30 min)。对照组为119 μg·mL⁻¹的TAPP溶液(所含TAPP的摩尔数与200 μg·mL⁻¹ TB溶液中所含的TAPP摩尔数相同),其余条件相同。空白组未添加TB,其余条件相同。每组实验平行3次。在每一个照射时间节点后取出1 mL溶液,离心,用紫外-可见-近红外分光光度计测定上清液的吸收光谱,并使用式(1)计算ABDA的吸光度变化:

$$\text{ABDA的降解率} = A/A_0 \quad (1)$$

其中A₀和A分别为光照前和光照后ABDA溶液在377 nm处的紫外吸收强度。

1.6 光热性能考察

取1 mL TB溶液(200 μg·mL⁻¹)于48孔细胞培养板中,使用100 mW·cm⁻²的白色LED灯光照30 min,并用FLIR红外热成像仪记录辐照过程中溶液的温度变化。1 mL PBS作为对照组进行相同操作。每组实验设置3个平行组。

1.7 杀菌性能评价

以*S. aureus*和*E. coli*为细菌模型,通过平板涂布实验评价TB和TB-Sol的杀菌性能(*n*=3)。首先将1 mL细菌悬浮液(1×10⁸ CFU·mL⁻¹)与200 μg TB或含有相同量TB的TB-Sol(233 μg)混合,并于37℃下振荡30 min(200 r/min)。随后使用白光LED(100 mW·cm⁻²)照射30 min,吸取细菌悬液,梯度稀释后均匀涂抹在固体培养基上。在37℃恒温培养箱中培养24 h后,计数菌落数。杀菌率的计算公式见式(2):

$$\text{杀菌率} = [1 - (C_1/C_0)] \times 100\% \quad (2)$$

其中,C₀是未作任何处理的菌落数,C₁是与TB或TB-Sol溶液混合孵育后的菌落数。

2 结果与讨论

2.1 材料的设计

材料的设计策略如图1所示。首先选用光敏剂TAPP和含双键的功能单体BATA作为COF的结构单元,通过希夫碱缩合反应构建光热/光动力协同治疗COF纳米平台(TB)。进一步通过多重作用力吸附Sol得到复合材料TB-Sol,达到将光热/光动力协同杀菌和天然抗菌物质辅助治疗相结合的目的。TB能够在光照条件下产生热量和¹O₂,破坏细菌结构并使其死亡,同时Sol可以对细菌进行化学杀伤,进而有效提高纳米平台的杀菌效果。综上所述,本文制备的TB-Sol平台有望为未来纳米杀菌材料的设计提供参考。

2.2 材料的合成及表征

COF 有序的晶体结构有利于 TAPP 单元的分散, 防止其自聚集猝灭。同时均匀的孔隙也有助于氧气和产生的活性氧的运输, 提高 PDT 效率。因此, 为得到更好的晶体材料, 对材料的合成条件进行了优化(包括溶剂、温度和时间), 并通过 X-射线粉末衍射图谱(XRD)测定不同条件下所得材料的结晶性和相纯度(图 2)。由图 2A 可看出, 在多种溶剂体系中(*o*-DCB/Diox、BnOH/BuOH、BnOH/Diox 和 *o*-DCB/BuOH)均可有效制得 TB, 其中以 *o*-DCB/BuOH 为反应体系制得的 TB 结晶度最高。进一步考察了混合溶剂的比例对 COFs 结晶度的影响。结果表明, *o*-DCB/BuOH 溶剂体系在体积比 1:9~7:3 范围内均可有效制得 TB, 其中 5:5 反应体系制得的 TB 结晶度最高(图 2B)。在上述研究基础上, 对反应温度和时间进行了优化, 结果表明在反应温度和时间分别 120 °C 和 5 d 条件下, 制备的材料结晶度最高(图 2C 和 2D)。最终确定制备 TB 的最佳条件为: *o*-DCB/BuOH(5:5)作为溶剂体系, 在 120 °C 下反应 5 d。

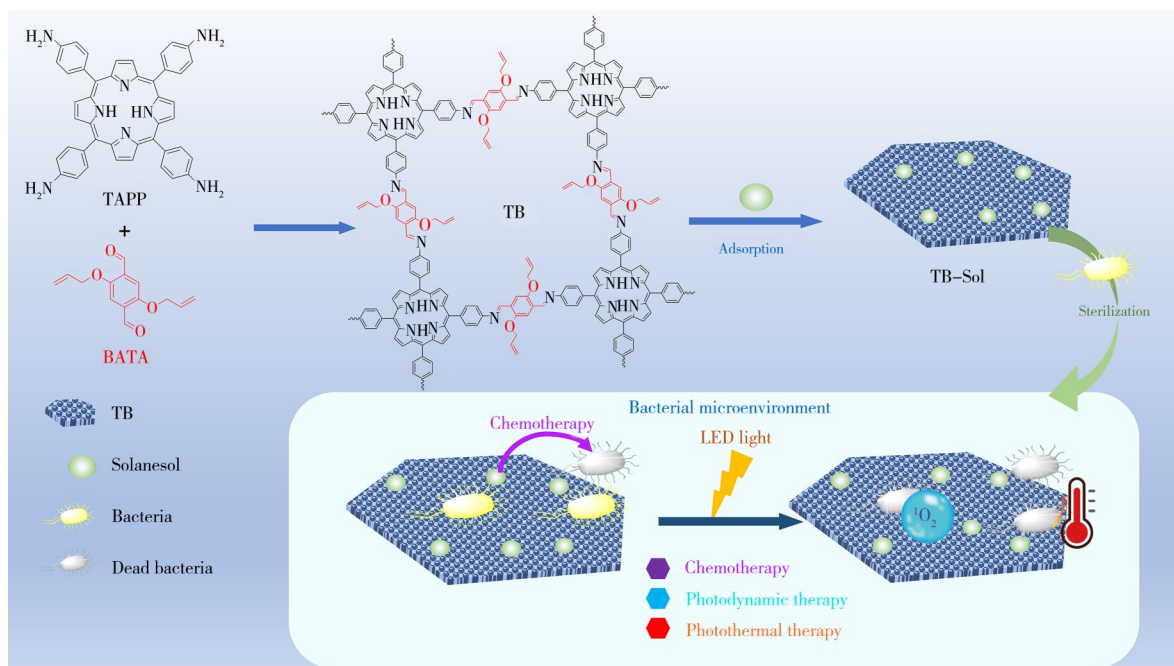


图 1 TB-Sol 的设计策略和杀菌原理图

Fig. 1 Design strategy and sterilization schematic diagram of TB-Sol

最佳条件下制备的 TB 的 XRD 表征结果如图 2E 所示, 其在 3.5° 处有明显的特征衍射峰, 与 AA 重叠堆积结构的模拟 XRD 结构具有很高的吻合度。由此证明合成的 TB 是一种 AA 重叠堆积的二维结构材料。此外, 使用配有 ATR 附件的傅里叶变换红外光谱仪测定 TAPP、BATA 和 TB 的红外光谱, 发现 TB 中单体 BATA 的—CHO 的伸缩振动峰(1 679 cm⁻¹)和单体 TAPP 的—NH₂ 伸缩振动峰(3 200~3 400 cm⁻¹)均消失, 同时亚胺键的特征吸收峰(1 592 cm⁻¹)出现, 这表明 TB 成功合成(图 2F)。

2.3 TB 的光疗性能

为评估所得材料 TB 的光疗杀菌性能, 首先使用 ABDA 作为 ¹O₂ 指示剂, 研究 TB 在水溶液中的光动力性质。ABDA 可被 ¹O₂ 氧化成内氧化物, 导致其吸收峰强度降低。因此通过测定不同处理条件下溶液中 ABDA 的吸光度变化, 来阐明材料的产 ¹O₂ 能力。实验结果显示, 经功率为 100 mW·cm⁻² 的白光 LED 照射 30 min 后, 空白组中 ABDA (5×10⁻⁵ mol·L⁻¹) 的吸收光谱和最大吸收波长 377 nm 处的吸光度均未出现明显变化(图 3A), 表明 ABDA 在该实验条件下稳定。而含有 TB 的 ABDA 溶液的吸光度在照射后显著降低, 且呈现辐照功率依赖性(图 3B~图 3D), 证实 TB 具有产 ¹O₂ 能力。经计算, 在 100 mW·cm⁻² 的白光 LED 照射 30 min 后, 200 μg·mL⁻¹ 的 TB 溶液中 ABDA 的降解率约为 91.2%, 为相同浓度游离 TAPP 溶液中 ABDA 降解率的 191.51%(图 3E 和图 3F)。且不同处理条件下各平行实验的结果具有良好的一致性和重复性(ABDA 降解率的标准差均小于 0.01)。进一步证实了 TB 相较于 TAPP 具有更好的光动力性能。这可归因于 TB 的有序结构有效地避免了 TAPP 在水溶液中的自聚集猝灭, 其多孔结构也促进了 ¹O₂ 的产生所致。TB 良好的光动力性能为其后续的光疗杀菌应用奠定了基础。

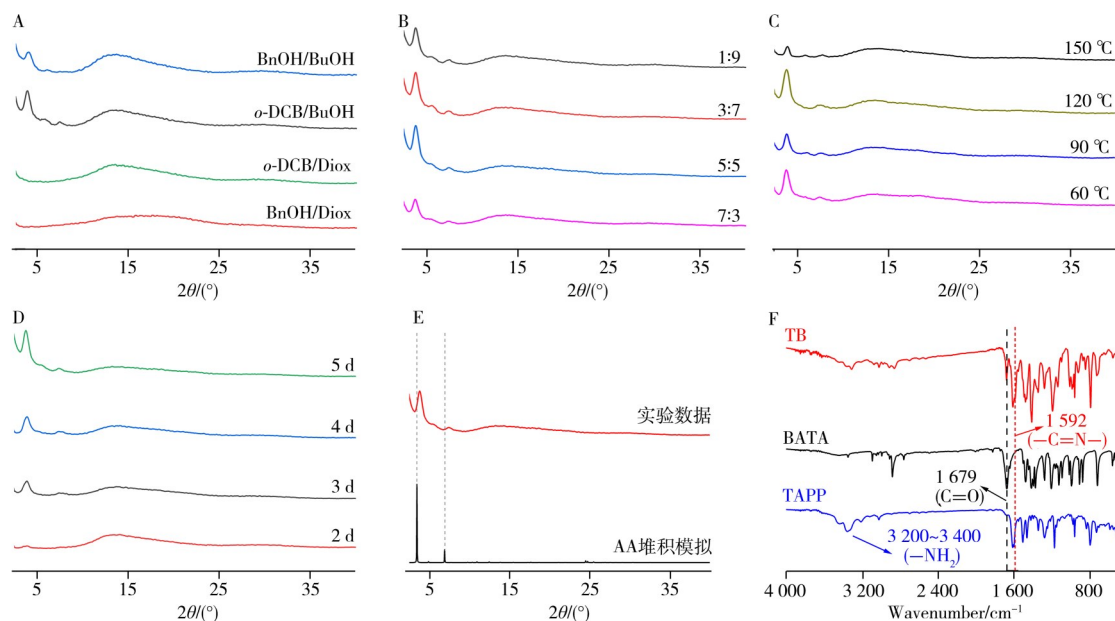


图2 TB的合成与表征

Fig. 2 Synthesis and characterization of TB

A. the effect of solvent type on the XRD patterns of TB; B. the effect of the ratio of *o*-DCB to BuOH ($V:V$) on the XRD patterns of TB; C. the effect of reaction temperature on the XRD patterns of TB; D. the effect of reaction time on the XRD patterns of TB; E. experimental and simulated (AA stacking model) XRD patterns of TB; F. Fourier transform infrared spectra of TAPP, BATA, and the synthesized TB (A. 溶剂体系对TB的XRD图谱的影响; B. *o*-DCB与BuOH的比例($V:V$)对TB XRD图谱的影响; C. 反应温度对TB XRD图谱的影响; D. 反应时间对TB XRD图谱的影响; E. TB实验和模拟(AA堆叠模型)XRD图谱; F. TAPP、BATA以及TB的红外光谱图)

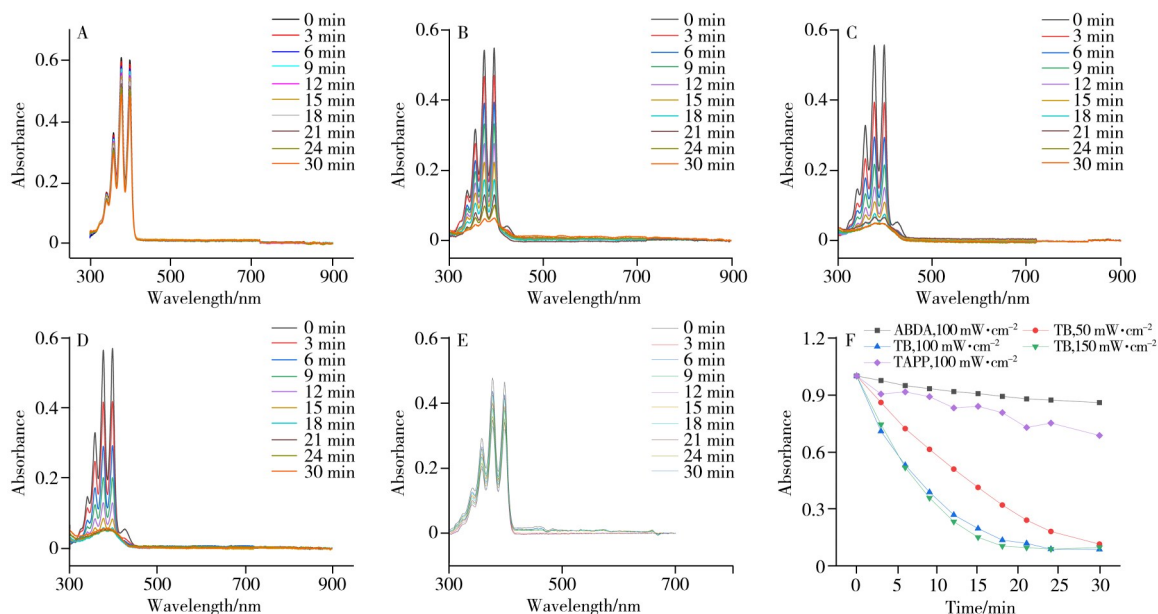


图3 ABDA在白光LED($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)照射下的时间依赖性吸收光谱(A); 不同功率白光LED照射下, $200 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ TB溶液中ABDA的时间依赖性吸收光谱(B-D); 白光LED($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)照射不同时间下, $119 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ TAPP溶液中ABDA的吸收曲线(E); 不同处理条件下溶液中ABDA的降解曲线(F)

Fig. 3 Time-dependent absorption spectra of ABDA under white LED ($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) irradiation (A); Time-dependent absorption spectra of ABDA in $200 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ of TB solution under different power of white LED irradiation (B-D); Time-dependent absorption spectra of ABDA in $119 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ of TAPP solution under white LED ($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) irradiation (E);

Degradation curves of ABDA in different treatment groups (F)

the irradiation power of B, C and D are 50, 100 and $150 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, respectively; A_0 and A are the absorbance of ABDA at 377 nm before and after irradiation for a certain time, respectively; $c(\text{ABDA}) = 5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

随后考察所得材料的光热性能, 使用 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 白色 LED 灯照射 TB 溶液 ($200 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) 和空白组溶液 (PBS) 30 min, 并记录不同时间点下溶液的温度变化 ($n=3$)。由图 4 可知, 光照下各平行组温度变化稳定, 标准差小于 0.5。进一步分析溶液温度变化发现, TB 展现了良好的光热性能, 且呈现时间依赖性。200 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 TB 溶液经光照 30 min 后体系温度升高 19.7 $^{\circ}\text{C}$, 而作为对照组的 PBS 温度升高仅为 5 $^{\circ}\text{C}$ 。重要的是, 光照 30 min 后 TB 溶液的温度达到 45 $^{\circ}\text{C}$, 这一温度满足温和光热治疗的条件, 可大大减轻光疗中对正常组织的热损伤。以上结果表明所制备的 TB 具有良好的光动力/光热抗菌前景。

2.4 TB-Sol 的制备及杀菌性能

为提升所得材料 TB 的协同杀菌性能, 将其作为吸附剂, 进一步吸附天然抗菌剂 Sol, 制备集光动力/光热/化学杀菌于一体的复合材料 TB-Sol。采用 HPLC 测定吸附前后溶液中 Sol 的含量 (图 5), 结果表明, 经 TB 吸附后溶液中 Sol 的含量明显下降 (图 5A 和 5B), 说明 TB 对 Sol 具有较好的吸附能力。进一步通过标准曲线法计算得出 TB 对 Sol 的吸附容量为 207.8 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (图 5C), 这得益于 TB 的有序结构和 π - π 、氢键和疏水作用力等多重吸附作用。

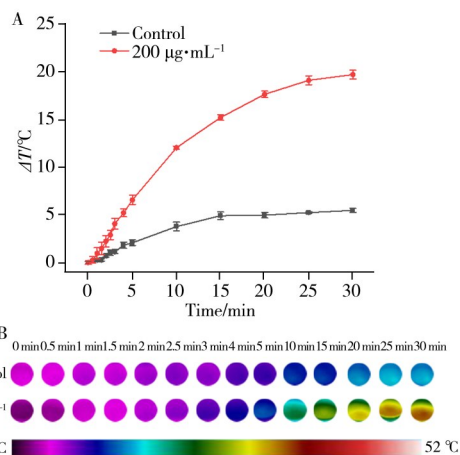


图 4 白光 LED ($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) 照射下, TB ($200 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) 的温度随时间的变化曲线 (A); TB ($200 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) 在白光 LED ($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) 照射下的红外热图像 (B, PBS 作为对照组)
Fig. 4 Temperature change curve of TB ($200 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) with time under white LED ($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) irradiation (A); Infrared thermal image of TB ($200 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) under white LED ($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) irradiation (B, PBS as control)

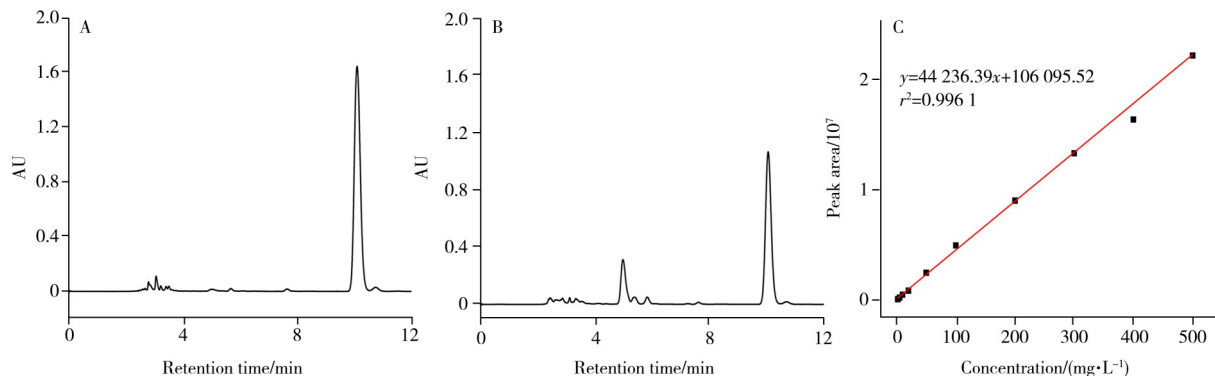


图 5 Sol 溶液 ($0.5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) 的 HPLC 图 (A); 经 TB 吸附后的 Sol 溶液的 HPLC 图 (B); Sol 溶液的标准曲线 (C)
Fig. 5 HPLC chromatogram of Sol solution ($0.5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) (A); HPLC chromatogram of Sol solution after TB adsorption (B); Standard curve of Sol solution (C)

优良的广谱抗菌性能是抗菌材料的关键, 本研究选择革兰氏阴性菌 (*E. coli*) 和革兰氏阳性菌 (*S. aureus*) 作为模型病原体, 通过平板涂布实验验证 TB-Sol 的协同杀菌效果。结果表明 TB 和 TB-Sol 在白光 LED 照射下均呈现明显的杀菌效果, 且 TB-Sol 的杀菌效果显著优于相同浓度的 TB。进一步计算发现, 在 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的白色 LED 灯照射 30 min 下, TB ($200 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) 对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的光疗杀菌率分别为 82.62% 和 66.14%, 而对应量的 TB-Sol 对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的杀菌率分别高达 99.46% 和 97.34% (图 6A 和 6B)。该结果表明 Sol 的引入赋予了 TB 更优越的杀菌性能。此外, 无光照的条件下, TB-Sol 也展现了较强的杀菌效果 (图 6C), 进一步证实了 TB-Sol 的协同杀菌作用。值得注意的是, TB 在无光照下也有一定的杀菌效果, 这可能是由于 TB 中的碳碳双键赋予了材料一定的渗透性和反应活性, 使 TB 更易穿透细菌细胞壁, 并与细菌细胞膜反应, 破坏细菌细胞结构。上述研究证明了装载 Sol 的策略有效, TB-Sol 凭借良好的光动力/光热性能和生物活性, 展现了良好的杀菌性能和应用前景。

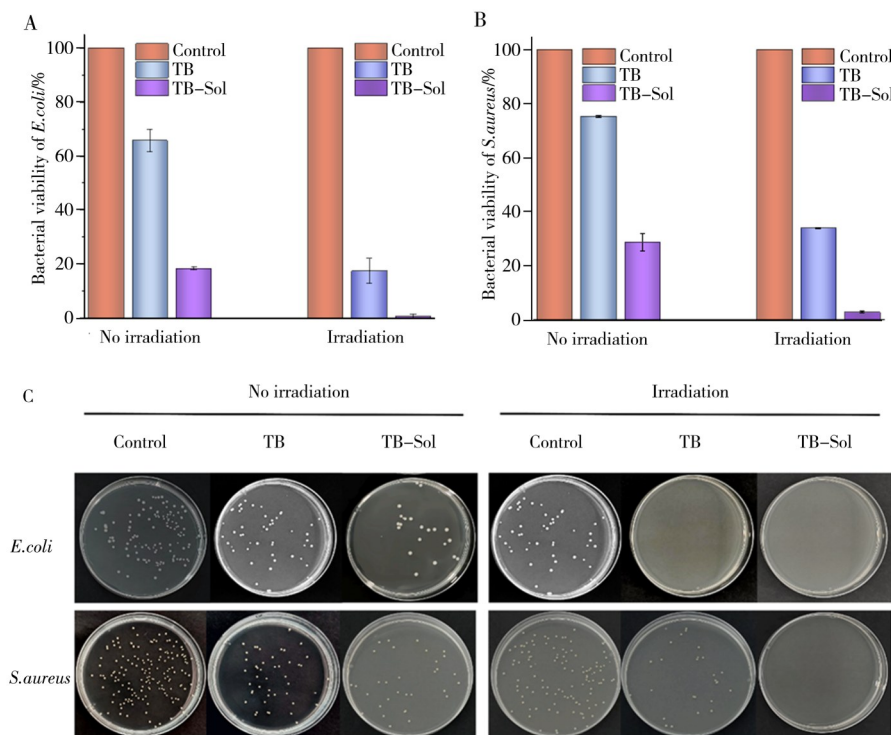


图6 TB($200 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)和TB-Sol($233 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)对 *E. coli*(A) 和 *S. aureus*(B) 的杀菌作用; TB和TB-Sol处理后 *E. coli* 和 *S. aureus* 的平板菌落照片(C)

Fig. 6 Bactericidal effect of TB($200 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) and TB-Sol($233 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) on *E. coli*(A) and *S. aureus*(B); Plate colony photographs of *E. coli* and *S. aureus* after TB and TB-Sol treatment(C)
the control group was cultured in bacterial suspension without TB and TB-Sol

3 结 论

通过优化合成条件, 本文获得了具有高结晶度和优良吸附性能的有序多孔纳米材料TB, 进一步通过多作用力吸附Sol制备复合材料TB-Sol。TB-Sol将增强型光热/光动力协同治疗与天然生物活性成分相融合, 展现出强大的抗菌能力。TB溶液中ABDA的降解率是相同浓度的游离TAPP溶液中的191.51%, 其有序的多孔结构有效避免了传统光敏剂单体聚集导致的光动力杀菌效果不足问题。此外, TB-Sol($233 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的杀菌率分别高达99.46%和97.34%, 显著高于对应量TB的杀菌率(82.62%和66.14%), 证实Sol作为辅助治疗剂, 有效增强了TB的杀菌效果。综上, 本研究合成了一种新型复合杀菌材料, 实现了光热/光动力/化学协同杀菌, 该设计策略为纳米光敏剂和杀菌药物的设计提供了新思路。

参考文献:

- [1] Donadu M G, Mazzarello V, Cappuccinelli P, Zanetti S, Madléna M, Nagy Á L, Stájer A, Burián K G M. *Microorganisms*, **2021**, 9: 2384.
- [2] Lee V C. *Pharmacol. Ther.*, **2015**, 40: 277-283.
- [3] Hamad A A, Sharaf M, Hamza M A, Selim S, Hetta H F, El-Kazzaz W. *Microbiol. Spectrum*, **2022**, 10: e01516-21.
- [4] Kadri S S. *Crit. Care Med.*, **2020**, 48: 939-945.
- [5] Yang X F, Ye W X, Qi Y J, Ying Y, Xia Z N. *Front. Bioeng. Biotech.*, **2021**, 9: 696514.
- [6] Tripathi N, Goshisht M K. *ACS Appl. Bio. Mater.*, **2022**, 5: 1391-1463.
- [7] Wu Z Y, Zhang Y Y, Zhang Y W, Yan J Q, Zhu Z F, Wu M L, Wang Y T, Cui H R, Gu J, Wang Y, Zou Q M. *J. Army Med. Univ.* (吴梓瑜, 张月月, 张译文, 闫金琼, 朱自凡, 伍美霖, 王亚婷, 崔红荣, 顾江, 王颖, 邹全明. 陆军军医大学学报), **2025**, 47: 1049-1058.
- [8] Li B, Luo Y, Zheng Y F, Liu X M, Tan L, Wu S L. *Prog. Mater. Sci.*, **2022**, 130: 100976.
- [9] He R Q, Gao T L, Fu T X, Xia T Z. *Stor. Proc.* (何荣强, 高士玲, 符天晓, 夏体泽. 保鲜与加工), **2025**, 25: 150-156.
- [10] Yu B Q, Liu Q R, Sun J D, Fu X R, Zhang Y Z, Sun X L. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 487: 150705.

- [11] Willis J A, Cheburkanov V, Kassab G, Soares J M, Blanco K C, Bagnato V S, Yakovlev V V. *Appl. Phys. Rev.*, **2021**, 8: 021315.
- [12] Li W L, Cai J F, Zhou W B, Zhao X Q, Wang M, Zhou X, Ren L. *Colloids Surf. B*, **2023**, 221: 112982.
- [13] Garland M J, Cassidy C M, Woolfson D, Donnelly R F. *Future Med. Chem.*, **2009**, 1: 667–691.
- [14] Lan M H, Zhao S J, Liu W M, Lee C S, Zhang W J, Wang P F. *Adv. Health. Mater.*, **2019**, 8: 1900132.
- [15] Yang J, Chen X J, Li Y S, Zhuang Q X, Liu P F, Gu J L. *Chem. Mater.*, **2017**, 29: 4580–4589.
- [16] Zhang Y, Wang F M, Liu C Q, Wang Z Z, Kang L H, Huang Y Y, Dong K, Ren J S, Qu X G. *ACS Nano*, **2018**, 12: 651–661.
- [17] Hao K, Lin L, Sun P, Hu Y, Atsushi M, Guo Z, Tian H, Chen X. *Small*, **2021**, 17: e2008125.
- [18] Xu Y H, Deng W B, Feng Y Q, Zhang B. *Fine Chem.* (徐赞浩, 邓文博, 冯亚青, 张宝. 精细化工), **2024**, 41: 1221–1229, 1291.
- [19] Pan Z Y, Liu Z M, Xu Z G. *J. Instrum. Anal.* (潘自宇, 刘智敏, 许志刚. 分析测试学报), **2025**, 44(1): 12–24.
- [20] Li Y S, Chen W B, Xing G L, Jiang D L, Chen L. *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, 49: 2852–2868.
- [21] Zeng J Y, Wang X S, Xie B B, Li M J, Zhang X Z. *Angew. Chem. Int. Edit.*, **2020**, 59: 10087–10094.
- [22] Zhang L, Wan S C, Zhang J Y, Zhang M J, Yang Q C, Zhang B X, Wang W Y, Sun J W, Kwok R T K, Lam J W Y, Deng H X, Sun Z J, Tang B Z. *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, 145: 17689–17699.
- [23] Yue Q, Yu J, Zhu Q P, Xu D D, Wang M, Bai J K, Wang N, Bian W W, Zhou B L. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 486: 150345.
- [24] Yan N, Zhang H B, Zhang Z F, Shi J, Timko M P, Du Y M, Liu X M, Liu Y H. *Molecules*, **2016**, 21: 1536.
- [25] Yao X Y, Bai Q, Yan D Z, Li G L, Lü C T, Xu H. *Toxicol. Vitro*, **2015**, 29: 600–608.
- [26] Yao X Y, Lu B Y, Lu C T, Bai Q, Yan D Z, Wu Y L, Hong Z B, Xu H. *Food Funct.*, **2017**, 8: 132–141.
- [27] Qi P L. *Biol. Chem. Eng.* (齐培兰. 生物化工), **2023**, 9: 203–205.

(责任编辑: 盛文彦)