

特约专栏

# 杀菌剂在工业中的发展前景

邱成硕<sup>1</sup>, 宋永波<sup>1</sup>, 徐大可<sup>2</sup>

(1. 沈阳药科大学, 辽宁 沈阳 110016)

(2. 东北大学, 辽宁 沈阳 110819)

**摘要:** 目前, 我国工业上使用的杀菌剂大部分都是停留在 20 世纪之前的品种。但是由于现在全球环境恶化, 人们对环保的意识越来越强, 导致各国政府对工业水处理流程要求越来越严格。因此, 在原有的杀菌剂基础上进行改良创新是未来杀菌剂不可逆的趋势。从目前的形势看, 未来全球杀菌剂的市场将会异常庞大。将来的市场会更需要绿色、低毒性、效果显著、易生产的产品。工业上微生物腐蚀一直是企业最难以攻克的问题之一, 这也是杀菌剂在未来最重要、发挥空间最大的一个领域。重点介绍了国内外最新的杀菌剂研究进展, 同时列举了几种典型的新型杀菌剂, 并与传统杀菌剂的改良进行了对比。

**关键词:** 杀菌剂; 工业; 水处理; 腐蚀; 防治

中图分类号: TQ085 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2018)01-0014-05

## Development Prospect of Bactericide in the Industry

QIU Chengshuo<sup>1</sup>, SONG Yongbo<sup>1</sup>, XU Dake<sup>2</sup>

(1. Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China)

(2. Northeastern University, Shenyang 110819, China)

**Abstract:** The currently used biocides in domestic industrial fields are the ones which were used since 20<sup>th</sup> century. Due to the deterioration of the global environment, people are becoming more environmentally conscious, which has led the governments to make stricter regulations on water treatment. Therefore, the development of biocides is an irreversible trend. In the future, the market for biocides will be enormous. Prospective biocides will be green, low toxicity, effective and easy to produce. Microbiologically influenced corrosion (MIC) in industry has become one of the most prospective research areas that biocides are necessarily needed. This paper mainly introduces the latest research progress of biocides at home and abroad, lists some typical new biocides and compares them with the traditional biocides.

**Key words:** biocides; industry; water treatment; corrosion; prevention

### 1 前言

由于我国工业发展速度加快, 城乡用水量加大, 导致本就匮乏的水资源严重短缺。这其中工业用水占城市总用水量的 70%<sup>[1]</sup>。与国外工业水处理技术相比, 我国水处理技术还有待提高, 主要有微生物腐蚀, 水处理设备落后, 循环利用率低, 易污染等。水处理技术在工业冷却水处理和油田开采这两个领域尤为重要。微生物的危害主要

有粘泥危害和腐蚀危害两方面。微生物的粘泥危害会导致设备中水质变差, 大部分生物粘泥附着在冷却设备上, 造成管道堵塞, 传热率大幅度降低, 设备运行负荷加重。微生物的腐蚀危害会对设备管道造成点腐蚀, 对管道造成穿孔甚至完全破坏。因此, 加入经济适用的杀菌剂十分必要。目前, 无论国内还是国外对杀菌剂的需求都是庞大的。根据美国 RI 咨询公司最新研究报告显示, 2015 年全球杀菌剂需求将达到 140 万吨, 市场规模达到 55 亿美元, 并依然保持迅猛的增长速度<sup>[2]</sup>, 主要市场为工业水处理、食品保鲜、医疗消毒等。但是, 随着人们环保意识的逐渐增强, 各个国家的环保法规陆续严格, 导致之前一直使用的大多数杀菌剂不符合相关法律法规而无法继续使用, 这也促使陶氏化学(DOW), 通用(GE), 纳尔科(NALCO)这些水处理巨头公司纷纷加大对新型环保杀菌剂的研究投入和力度<sup>[3]</sup>。新型杀菌剂的研发创新势在必行。

收稿日期: 2017-09-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U1660118)

第一作者: 邱成硕, 男, 1992 年生, 硕士研究生

通讯作者: 宋永波, 女, 1972 年生, 副教授, 硕士生导师,

Email: yongbo7200@163.com

徐大可, 男, 1982 年生, 教授, 博士生导师,

Email: xudake@mail.neu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2018.01.03

## 2 传统杀菌剂

### 2.1 戊二醛

戊二醛(Glutaraldehyde)被誉为继甲醛和环氧乙烷之后化学消毒杀菌剂发展史上的第3个里程碑。戊二醛属高效消毒剂,具有广谱、高效、低毒、对金属腐蚀性小、受有机物影响小、稳定性好等特点<sup>[4]</sup>。适用于医疗器械和耐湿忌热的精密仪器的消毒与灭菌<sup>[5,6]</sup>。其杀菌机制为依靠醛基作用于菌体蛋白的巯基、羟基、羧基和氨基,使之烷基化,引起蛋白质凝固造成细菌死亡<sup>[7-10]</sup>。Leung<sup>[11]</sup>发现戊二醛在酸性、中性、碱性条件下的水解半衰期分别为508 d、102 d、46 d。据报道<sup>[12]</sup>,戊二醛的二聚体结构是戊二醛在碱性溶液中的主要降解形式,与Migneault等<sup>[13]</sup>推测的戊二醛在水中可能是自聚体形式存在基本一致。

### 2.2 四羟甲基硫酸磷

四羟甲基硫酸磷(THPS),是一种无色透明的化合物,有较强的吸湿性,易溶于水和低级醇,不溶于其他有机溶剂。其作为一种环境友好型的新型季磷盐型杀菌剂,于近几年成为国内外研究的热点<sup>[14]</sup>。季磷盐最早在织物和有关工业中作为阻燃剂被使用<sup>[15]</sup>,Searle等<sup>[16]</sup>最早提出季磷盐可作为杀菌剂、去污剂。1997年在腐蚀年会上公开的Albright和Wilson公司开发的THPS更是一种新型的对环境友好的季磷盐杀菌剂<sup>[17]</sup>。季磷盐在水中电离后带正电荷,能够被带负电荷的微生物表面吸引并渗透到微生物细胞膜内部,破坏藻细胞膜通透性,提高酯酶活性,使细菌表面的脂肪壁溶解,从而引起细菌死亡。THPS作为杀生剂之前一直被用作织物阻燃剂,作为杀菌剂能够防止皮革、纺织品、纸张、照相底片的腐蚀,而且能够有效地抑制工业冷却水系统、油田操作系统以及造纸过程中的有害微生物。THPS应用于油田开发的各个阶段。从最初的钻探石油、天然气、日常生产活动以及油田的各方面维护。THPS能够很好地解决微生物引起的各种问题,不仅能够减少H<sub>2</sub>S气体的产生<sup>[18]</sup>,还能够溶解FeS沉淀<sup>[19]</sup>,减少管道堵塞,保持注水速率和出油产量。因而被广泛地应用于油田注水系统、水层恢复系统、储藏库以及管道保护。THPS用作工业水系统杀菌剂具有高效广谱的杀菌效果,并能去除生物黏泥。低毒,容易降解为无毒物质,使其成为冷却水排入生态敏感水域时的一种理想杀菌剂。对于冷却水系统的各类水均相容,稳定性也很好。

### 2.3 三氯异氰尿酸

三氯异氰尿酸(又称强氯精,TCCA)是一种外观为白色结晶粉状的高效氧化型杀菌灭藻剂。由于其有效氯含量高而具有强烈的消毒杀菌与漂白作用,效率高于一般的氯化剂。易溶于丙酮和碱溶液。在水中溶解后,水解

为次氯酸和氰尿酸,半衰期为48 h,无二次污染,是一种高效、安全的杀菌消毒和漂白剂。徐等<sup>[20]</sup>提出用TCCA和紫外线(UV)联合杀菌的组合。这样能减少TCCA的使用量。同时,TCCA的投放量控制在0.1~0.2 mg/L左右时,管道中氯含量保持在0.02 mg/L,从而达到抑菌效果。TCCA的合成主要有4种方法:氰尿酸钠盐通氯法<sup>[21]</sup>,溶剂法<sup>[22]</sup>,液体氯化剂法<sup>[23]</sup>和复合法<sup>[24]</sup>。现在多采用复合法。

### 2.4 异噻唑啉酮类化合物杀菌剂

异噻唑啉酮类化合物同戊二醛,季铵盐类化合物一样同属于非氧化类杀菌剂。其主要是带有噻唑啉酮环的一类有机物,沸点约200.2℃,是一种广谱,高效,低毒杀菌剂。主要由5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮(CMI)和2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮(MI)组成。主要通过断开细菌或藻类的蛋白质的键而起杀菌作用。其与微生物接触后,能够不可逆地抑制其生长,从而导致微生物细胞的死亡,故对常见细菌、真菌、藻类等具有很强的抑制和杀灭作用<sup>[25]</sup>,具有杀菌效率高、降解性好、不产生残留、操作安全、配伍性好、稳定性强、使用成本低等特点。能与氯及大多数阴、阳离子及非离子表面活性剂相混溶。高剂量时,对生物粘泥剥离有显著效果,一度被认为是水处理应用中最好的杀菌剂之一。因此,异噻唑啉酮已经成为杀菌剂开发改良的主要对象。但是,同样,其造成的生态毒性也不可忽略。目前已被用于油田、发电厂、化肥厂、造纸厂、农药、皮革、油墨等诸多领域。Geyer等<sup>[26]</sup>和Willing等<sup>[27]</sup>都使用了分光光度法作为异噻唑啉酮的主要分析方法,确定了其最大吸收波长为273.0 nm,线性范围为0~30.00 mg/L,检出限为0.012 mg/L,回收率为98.9%~101.3%,RSD为0.50%~2.36%。后来由于高效液相色谱技术的发展,王等<sup>[28]</sup>创建了方便、精准、迅速的超声提取-高效液相色谱-二极管阵列检测法(HPLC-DAD)来测定异噻唑啉酮类化合物,检测限为0.20 μg,实际样品的回收率为88.3%~92.9%,RSD为2.9%。后来Li等<sup>[29]</sup>运用液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS),利用这种方法的高灵敏度和高选择性来测定杀菌剂。其拥有良好的线性关系( $r^2 \geq 0.9985$ ),检测限为0.001~0.010 mg/kg,回收率 $\geq 81.3\%$ ,相对标准偏差 $\leq 6.2\%$ 。还有其他人尝试了气相色谱等方法。总之,异噻唑啉酮由于其杀菌效果良好,且对生态环境影响较小,毒性小,未来有可能作为新一代杀菌剂的典型。

## 3 新型杀菌剂

### 3.1 含银杀菌剂

含银化合物的杀菌能力已经被人们长期认识,并成

功应用到许多领域。含银化合物对细菌具有较强毒性,对人体却又是低毒的<sup>[30]</sup>。但是含银杀菌剂的应用受到水溶性银毒性的限制<sup>[31]</sup>。此外,由于含银化合物对蓝色和较短波长的光敏感易分解成黑色金属银而大大降低其杀菌能力。因此, Somov 等<sup>[32]</sup>研究了一种弱解离且耐光的无色含银杀菌剂,得出在原有含银杀菌剂的基础上加入一些化合物其变为 $\{Ag_4[NH(CH_2PO_3H)_3]_2(H_2O)_2\} \cdot H_2O$ 的结构便可抑制一些菌株对于银的抵抗力。除了杀菌属性,还发现这种含银复合物具有发光能力,未来可能会有其他用途<sup>[33,34]</sup>。随着材料学的发展,纳米技术展现出了极大的潜力,其中纳米银受到了极大的关注。纳米银具有广泛的杀菌范围,能够杀死细菌、真菌、病毒(甚至是 HIV)且对人的毒性较低<sup>[35]</sup>。如今,随着纳米技术的逐渐成熟,许多科研单位和大型企业都在开发新型的消毒剂<sup>[36-38]</sup>。获得纳米银的方法是多种多样的,其中最常见的方法就是用强力的还原剂还原银盐。最常见的银原子来源为硝酸银( $AgNO_3$ ),氯酸银( $AgClO_4$ )或四氟硼酸银( $AgBF_4$ )等无机盐<sup>[39]</sup>。纳米技术最大的特点就是稳定性,常用的稳定剂有聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、十二烷基硫酸钠(SDS)或聚乙烯(PVA)<sup>[40]</sup>。Malina 等<sup>[41]</sup>发现银可以在胶体溶液中以 3 种形式存在,即单质银、游离的银离子和吸附在纳米颗粒表面的银。尽管纳米银对细菌杀菌的具体机制还不是很清楚,但是最近 Lok 等<sup>[42]</sup>和 Wzorek 等<sup>[43]</sup>已经深入研究了纳米银杀菌特点。Taylor 等<sup>[44]</sup>研究发现纳米银能直接发挥抗菌作用,并协同释放的  $Ag^+$  发挥作用,而银盐只通过释放  $Ag^+$  发挥抗菌作用显著。Sukdeb 等<sup>[45]</sup>研究表明纳米银由于小尺寸效应引起的表面电子结构特异性导致其抗菌性能比微米银和  $Ag^+$  强。主要抑菌体现在影响细菌生活环境、破坏细胞壁、抑制 DNA 复制、抑制酶呼吸作用和抑制酶活性等方面<sup>[46]</sup>。在工业领域,纳米银的加入不但能提高复合材料光学和热学的性能,还能使复合材料产生新的其他性能和应用<sup>[47]</sup>。因此,广泛应用于催化剂、导电油墨、厚膜金属浆、粘合剂,甚至摄影行业<sup>[48-50]</sup>。在医疗器械领域,由于其强大的抗菌能力,纳米银被广泛应用于植入人体内医疗材料(导尿管,胆管支架)的涂层部分<sup>[51-53]</sup>。由此可见,纳米银未来的发展前景巨大。

### 3.2 油田注水杀菌剂

油田投入开发后,如果没有相应的驱油能量补充,油层压力将随着开发时间逐渐下降,引起产量下降,使油田的最终采收率降低。通过油田注水,可以使油田能量得到补充,保持油层压力,达到油田产油稳定、提高油田最终采收率的目的。然而,当向油田注入大量的水时,由于水中含有大量的微生物如硫酸盐还原菌(SRB)、

铁细菌(IB)、腐生菌(TGB),会腐蚀石油管道,这也是石油行业需要处理的最严重的问题之一。Chen 等<sup>[54]</sup>发现还原性有机染料靛蓝能够很好地抑制这些石油管道中的细菌。虽然现在石油注水加入一些如季铵盐类、醛类、 $Cl_2$ 、 $ClO_2$ 等杀菌剂,但是大多数都具有较大的毒性。然而由于靛蓝可以用作食品着色剂,具有很低的毒性,可以很好地解决毒性大的问题<sup>[55]</sup>。Chen 等使靛蓝与氨基化合物反应中的  $C=O$  键改变为  $C=N$  键,其他结构不变。在 0.20 g/L 和 0.02 g/L 的浓度下进行实验。结果表明,正常的靛蓝对 SRB 有良好的抑制作用,但是对 IB 和 TGB 都没有很好的抑制作用。但是将  $C=N$  上加上氯苯后其性质改良,不但对 SRB 的抑制性基本保持不变,对 IB 和 TGB 的抑制性也显著增强。

### 3.3 异硫氰酸丙酯

异硫氰酸丙酯(AITC)由于其便宜且易于合成,在环境中易于降解,曾经被提出作为工业杀菌剂的潜力股<sup>[56]</sup>。AITC 一直是抗菌领域研究的焦点,有人提出假说 AITC 的抗菌机理是能结合并破坏细菌活性位点的酶<sup>[57-60]</sup>。据报道 AITC 对革兰阳性菌和革兰阴性菌的最低抑菌浓度在 50 ~ 200 mg/L 之间<sup>[58,61]</sup>。Liu<sup>[55]</sup>和 Yang<sup>[47]</sup>最新研究表明革兰阴性菌要比革兰阳性菌对 AITC 敏感。最低抑菌浓度范围分别为 50 ~ 900 mg/L 和 2000 mg/L。AITC 由于亲电子而易溶于水,且其易于降解,半衰期约 5 d (pH 5.2, 37°C)<sup>[62]</sup>。这对于将 AITC 应用到工业杀菌剂是个巨大的优势。但是对于这种自然降解的副产物,人们仍然不完全清楚其会导致何种生态效应方面的问题。已知的副产物包括烯丙基胺,烯丙基二硫代氨基甲酸酯,二烯丙基硫脲和二硫化碳等化合物<sup>[63-64]</sup>。Mushantaf 等<sup>[65]</sup>研究了异硫氰酸丙酯在水中的消毒作用,发现在 126.54 mg/L 浓度下的 AITC 作用 2 h,水中 HPC 值没有减少到 100 CFU/mL 以下,无法达到世界卫生组织的饮用水标准,因此 AITC 无法用作饮用水的消毒剂,但是可以用作工业上非饮用水的杀菌处理。

### 3.4 生姜提取物

几百年来,生姜一直被广泛用作药物治疗人体疾病。有报道<sup>[66-69]</sup>证明了生姜具有抗肿瘤、抗炎、抗凋亡等活性。Kim 等<sup>[70]</sup>发现生姜提取物(GIE)能够有效地抑制铜绿假单胞菌生物膜在金属表面的形成。Parthipan 等<sup>[71]</sup>研究了 GIE 对苏云金杆菌在 MS1010 上腐蚀的影响。发现 20 ppm 的 GIE 为最佳抑菌浓度,能够良好的抑制生物膜的生长,抑制腐蚀的效率达到 80%。由于大量使用化学合成类杀菌剂会影响当地的生态环境。所以,像生姜提取物这类天然环保的杀菌剂会更有发展前景。

## 4 杀菌剂增效剂

微生物腐蚀是工业上越来越重视的问题。随着微生物对杀菌剂的抵抗力越来越强,目前采用的方法只是加大剂量。但是随着剂量的提升就会伴随着生产成本的提高和细菌耐药性的产生。Li等<sup>[72-74]</sup>发现一些D-氨基酸对杀菌剂有一定的增强效果。通过比较单一D-氨基酸和混合的D-氨基酸(D-甲硫氨酸、D-酪氨酸、D-色氨酸、D-亮氨酸)发现混合的氨基酸的增强效果要明显高于单一的氨基酸。由于微生物腐蚀中SRB的腐蚀问题最为严重。杀灭SRB最为常用的杀菌剂为THPS和戊二醛,但是Xu等<sup>[75,76]</sup>发现向戊二醛或者THPS中加入甲醇和乙二胺二琥珀酸(EDDS)能够增强其杀菌能力。结果表明向50 ppm的戊二醛中加入15%的甲醇和1000 ppm的EDDS使戊二醛的杀菌能力大幅提升。因此,单一类别的杀菌剂会逐渐被这些复合型的杀菌剂混合物所取代。

## 5 结语

通过不同种类的新型杀菌剂与传统杀菌剂的对比,可以看出杀菌剂未来将会向广谱、绿色、高效、经济的趋势发展。由于环保要求的提高,未来数十年工业、农业等其他领域对杀菌剂的要求会越来越高,需求量会越来越大。所以,研发新型杀菌剂,改良传统杀菌剂都是未来杀菌剂领域最重要的课题。同时正确解决环境安全与杀菌效果之间的矛盾也是杀菌剂领域所面临的严重挑战。研究者应该加强基础理论研究,培养创新意识,提高应用水平,开发有针对性的特效杀菌剂品种。

## 参考文献 References

- [1] Wang Jintang(王锦堂). *Modern Chemical Industry*(现代化工)[J], 2001, 21(10): 9-12.
- [2] Wang Chen(王晨). *Fine and Specialty Chemicals*(精细与专用化学品)[J], 2012, 20(7): 53-53.
- [3] Sun He(孙禾). *Technology of Water Treatment*(水处理技术)[J], 2009(3): 30-30.
- [4] Wang Yuhua(王余华), Lai Fawei(赖发伟), Zeng Wenming(曾文明). *Chinese Journal of Disinfection*(中国消毒学杂志)[J], 2017, 34(1): 25-27.
- [5] Yin Tao(银涛), Xiong Hongyan(熊红燕). 戊二醛消毒剂的研究进展[C]//*Proceedings of Chongqing Preventive Medical Association 2006*(重庆市预防医学会2006年学术交流会议论文集). Chongqing: Chongqing Preventive Medical Association, 2006: 297-300.
- [6] Xiao Jun(肖珺), Cao Yun(曹云), Zhang Min(张敏). *Shanghai Journal of Preventive Medicine*(上海预防医学)[J], 2015, 27(9): 585-586.
- [7] Wang Zining(王子宁), Ying Tingting(应婷婷), Shao Linjun(邵林军), et al. *Journal of Zhejiang University (Science Edition)*(浙江大学学报(理学版))[J], 2017, 44(1): 70-75.
- [8] Emmanuel E, Hanna K, Bazin C, et al. *Environment International* [J], 2005, 31(3): 399-406.
- [9] Jolibois B, Guerbet M, Vassal S. *Archives of Environmental Contamination & Toxicology* [J], 2002, 42(2): 137.
- [10] Gregory T. *Cny Business Journal* [J], 2004, 35(35): 18-27.
- [11] Leung H. *Ecotoxicology & Environmental Safety*[J], 2001, 49(1): 26-39.
- [12] Rachmawati L, Udkiyati M. *Materials Science Forum*[J], 2017, 901: 160-165.
- [13] Migneault I, Dartiguenave C, Vinh J, et al. *Electrophoresis*[J], 2004, 25(9): 1367.
- [14] Fathima N N, Chandrabose M, Aravindhan R, et al. *Journal of the American Leather Chemists Association*[J], 2005, 100(7): 273-281.
- [15] Conrad S, Ernst P, Heinrich U. U. S, Patent 2, 214, 352[P]. 1940-9-10.
- [16] Edward S N. US, US2271378[P]. 1942.
- [17] Downward B L, Talbot R E, Haack T K. Tetrakis Hydroxymethyl Phosphonium Sulfate (THPS), a New Industrial Biocide with Low Environmental Toxicity[R]. NACE International, Houston, TX (United States), 1997.
- [18] Korenblum E, Valoni É, Penna M, et al. *Applied Microbiology and Biotechnology*[J], 2010, 85(3): 791-800.
- [19] Lee H, Annie K P, Michael K W. *Chem Commun*[J], 1998: 1107-1108.
- [20] Xu Xiangan(徐显干), Xiao Xianming(肖贤明), Luo Dongpu(罗东浦), et al. *Water Purification Technology*(净水技术)[J], 2006, 25(6): 43-45.
- [21] Den Otter M J A M, Hawinkels L P G. US, US4174444[P]. 1979.
- [22] Gil C A. ES, 539178[P]. 1985-11-16.
- [23] Zhou Xueyong(周学永). *Chemical Engineer*(化学工程师)[J], 2000, 2: 36-37.
- [24] Cheng Dayong(成大勇). *Chemical Engineer*(化学工程师)[J], 1998, 4: 56-56.
- [25] Ji Houwei(姬厚伟), Zhang Li(张丽), Liu Jian(刘剑), et al. *Chemical Reagents*(化学试剂)[J], 2016, 38(6): 523-527.
- [26] Geyer W G. U. S, Patent 3, 975, 155[P]. 1976-8-17.
- [27] Willingham G L. U. S, Patent 5, 094, 957 [P]. 1992-3-10.
- [28] Wang Chao(王超), Zhang Qing(张青), Wang Xing(王星). *Journal of Environment and Health*(环境与健康杂志)[J], 2007, 24(6): 449-450.
- [29] Lin Q B, Wang T J, Song H, et al. *Food Additives & Contaminants: Part A*[J], 2010, 27(12): 1775-1781.
- [30] Wysor M S. *Chemotherapy*[J], 1975, 21(5): 302-310.
- [31] Schreurs W J, Rosenberg H. *Journal of Bacteriology*[J], 1982, 152(1): 7-13.
- [32] Somov N V, Chausov F F. *Crystallography Reports*[J], 2016, 61(1): 39-43.

- [33] Li F F, Ma J F, Song S Y, et al. *Crystal Growth & Design*[J], 2006, 6(1): 209–215.
- [34] Yin P X, Zhang J, Li Z J, et al. *Crystal Growth & Design*[J], 2009, 9(11): 4884–4896.
- [35] Ahmadi M J, Ahmadi J. *World Applied Sciences Journal*[J], 2009, 7: 24–27.
- [36] Choi O, Hu Z. *Environmental Science & Technology*[J], 2008, 42(12): 4583–4588.
- [37] Egger S, Lehmann R P, Height M J, et al. *Applied & Environmental Microbiology*[J], 2009, 75(9): 2973–2976.
- [38] Falkiewicz–Dulik M, Macura A B. *Medical Mycology/Mikologia*[J], 2008, 15(3): 145–150.
- [39] Gajbhiye M, Kesharwani J, Ingle A, et al. *Nanomedicine Nanotechnology Biology & Medicine*[J], 2009, 5(4): 382–386.
- [40] Gogoi S K, Gopinath P, Paul A, et al. *Langmuir*[J], 2006, 22(22): 9322–9328.
- [41] Malina D, Sobczak–Kupiec A, Kowalski Z. *Czasopismo Techniczne. Chemia*[J], 2010, 107: 183–192.
- [42] Lok C N, Ho C M, Chen R, et al. *Journal of Proteome Research*[J], 2006, 5(4): 916–924.
- [43] Wzorek Z, Konopka M. *Czasopismo Techniczne Chemia*[J], 2007, 104(1–Ch): 175–181.
- [44] Taylor P L, Ussher A L, Burrell R E. *Biomaterials*[J], 2005, 26(35): 7230.
- [45] Sukdeb P, Yu K T, Joon M S. *Environmental Microbiology*[J], 2007, 73(6): 1712–1720.
- [46] Wu Zongshan(吴宗山), Hu Haiyang(胡海洋), Ren Yi(任艺), et al. *Chemical Industry and Engineering Progress(化工进展)*[J], 2015, 34(5): 1349–1356.
- [47] Yang Biao(杨标), Zhang Jiali(章家立), Guo Zanru(郭赞如), et al. *Engineering Plastics Application(工程塑料应用)*[J], 2016, 44(9): 121–125.
- [48] Zheng J, Duan X, Lin H, et al. *Nanoscale*[J], 2016, 8(11): 59–67.
- [49] Ahmadi S, Manteghian M, Kazemian H, et al. *Powder Technology*[J], 2012, 228(3): 163–170.
- [50] Wang M, Meng G, Huang Q, et al. *Science China Materials*[J], 2015, 58(3): 198–203.
- [51] Shuman E K, Urquhart A, Malani P N. *Infectious Disease Clinics of North America*[J], 1960, 26(1): 29–39.
- [52] Peel T N, Buising K L, Choong P F. *Current Opinion in Infectious Diseases*[J], 2012, 25(6): 670.
- [53] Urquhart D M, Hanna F S, Brennan S L, et al. *Journal of Arthroplasty*[J], 2010, 25(8): 1216–1222.
- [54] Chen G, Su H, Zhang M, et al. *Chemistry Central Journal*[J], 2012, 6(1): 90.
- [55] Liu H, Ling H, Tao L, et al. *Journal of Chinese Society for Corrosion & Protection*[J], 2009, 29(2): 154–160.
- [56] Thejass P, Kuttan G. *Nitric Oxide*[J], 2007, 16(2): 247–257.
- [57] Shofran B G, Purrington S T, Breidt F, et al. *Journal of Food Science*[J], 2010, 63(4): 621–624.
- [58] Saravia S G G D, Gaylarde C C. *International Biodeterioration & Biodegradation*[J], 1998, 41(2): 145–148.
- [59] Obaidat M M, Frank J F. *Journal of Food Protection*[J], 2009, 72(2): 315.
- [60] Jin T, Gurtler J B. *Journal of Applied Microbiology*[J], 2011, 110(3): 704.
- [61] Kolm R H, Danielson U H, Zhang Y, et al. *Biochemical Journal*[J], 2010, 311(2): 453–459.
- [62] Pechacek R, Velíšek J, Hrabcová H. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*[J], 1997, 45(12): 4584–4588.
- [63] Qian X, Francis M, Solodushko V, et al. *Microcirculation*[J], 2013, 20(2): 138–148.
- [64] Romanowski F, Klenk H. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*[J], 2002.
- [65] Mushantaf F, Blyth J, Templeton M R. *Environmental Technology*[J], 2012, 33(19–21): 2461.
- [66] O'Hara C M, Steward C D, Wright J L, et al. *Journal of Clinical Microbiology*[J], 1998, 36(10): 3055–6.
- [67] Aonuma S, Watanabe A, Onuma K, et al. *Journal of Microbiology & Antimicrobials*[J], 2011, 3(1): 18–22.
- [68] Betoni J E, Mantovani R P, Barbosa L N, et al. *Memorias Do Instituto Oswaldo Cruz*[J], 2006, 101(4): 387.
- [69] Park M, Bae J, Lee D S. *Phytotherapy Research*[J], 2008, 22(11): 1446–1449.
- [70] Kim H S, Park H D. *Plos One*[J], 2013, 8(9): e76106.
- [71] Narenkumar J, Parthipan P, Nanthini A U R, et al. *Biotech*[J], 2017, 7(2): 133.
- [72] Li Y, Jia R, Al–Mahamedh H H, et al. *Frontiers in Microbiology*[J], 2016, 7(647): 1–13.
- [73] Xu D, Jia R, Li Y, et al. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*[J], 2017, 33(5): 97–107.
- [74] Xu D, Li Y, Gu T. *Materials & Corrosion*[J], 2015, 65(8): 837–845.
- [75] Wen J, Xu D, Gu T. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*[J], 2012, 28(2): 431.
- [76] Xu D, Wen J, Gu T, et al. *Corrosion –Houston Tx–*[J], 2012, 68(11): 994–1002.