

CuO/CaMoO₄复合抗菌剂的制备、表征及其在黄瓜贮藏中的应用

张慧敏

(威海海洋职业学院食品与药品系, 山东威海 264300)

摘要: 该文以钼酸铵、鸡蛋壳、十六烷基三甲基溴化铵为原材料, 通过改变煅烧温度制备了性能更为优良的CaMoO₄, 并以钼酸钙、硫酸铜、硼氢化钠为原料, 制备了CuO/CaMoO₄复合抗菌剂, 同时研究了CuO/CaMoO₄复合抗菌剂的用量、培养时间、铜含量对抗菌活性的影响, 以及CuO/CaMoO₄复合抗菌剂在光反应和暗反应条件下对大肠杆菌(*Escherichia coli*, *E. coli*)的抑菌效果。实验结果表明, 在650℃煅烧下得到的CuO/CaMoO₄复合抗菌剂的抗菌性能最好, 铜含量为1.20%时, 光照条件下和黑暗条件下的抑菌率均能达到100%。含有CuO/CaMoO₄复合抗菌剂的保鲜膜抑菌试验表明, CuO/CaMoO₄复合抗菌剂可以有效抑制食品表面的大肠杆菌, 食品经贮藏4 d后, 抑菌率仍为100%。CuO/CaMoO₄复合抗菌剂生物相容性好。CuO/CaMoO₄复合抗菌剂能快速高效抑制大肠杆菌, 保障食品安全, 为食品贮存行业提供了新的思路。

关键词: CuO/CaMoO₄; 食品贮藏; 抗菌性能

文章编号: 1673-9078(2024)05-142-149

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.5.0399

Preparation, Characterization and Application of Compound CuO/CaMoO₄ Antibacterial Agent in Cucumber Storage

ZHANG Huimin

(Department of Food and Medicine, Weihai Ocean Vocational College, Weihai 264300, China)

Abstract: In this paper, ammonium molybdate, eggshell and cetyltrimethyl ammonium bromide were used as raw materials to prepare CaMoO₄ with improved performance by adjusting the calcination temperature. Additionally, a CuO/CaMoO₄ composite antibacterial agent was synthesized using calcium molybdate, copper sulfate, and sodium borohydride as raw materials. The effects of CuO/CaMoO₄ antibacterial dosage, culture time, and copper content on antibacterial activity and the antibacterial effect of CuO/CaMoO₄ on *Escherichia coli* (*E. coli*) were studied under light and dark reaction conditions. The CuO/CaMoO₄ composite antibacterial agent synthesized at 650℃ exhibited the best antibacterial efficacy. Moreover, when the copper content was 1.20%, the antibacterial rate could reach 100% under light and dark conditions. Bacteriostatic testing of plastic wrapping material containing CuO/CaMoO₄ compound antibacterial agent showed that the agent could effectively inhibit *E. coli* on food surfaces, and the antibacterial rate remained at 100% even after four days of storage. Furthermore, the CuO/CaMoO₄ antibacterial compound displayed excellent biocompatibility. Overall, the

引文格式:

张慧敏. CuO/CaMoO₄复合抗菌剂的制备、表征及其在黄瓜贮藏中的应用[J]. 现代食品科技, 2024, 40(5): 142-149.

ZHANG Huimin. Preparation, characterization and application of compound CuO/CaMoO₄ antibacterial agent in cucumber storage [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(5): 142-149.

收稿日期: 2023-04-04

基金项目: 中央引导地方科技发展专项(YDZX2021127); 山东省高等学校青创人才引育计划-食品加工技术技能创新团队建设项目(2019.133)

作者简介: 张慧敏(1988-), 女, 硕士, 讲师, 研究方向: 食品安全, E-mail: haoxianxiao@dingtalk.com

compound $\text{CuO}/\text{CaMoO}_4$ antibacterial agent demonstrated rapid and efficient inhibition of *E. coli*, thereby ensuring food safety and offering novel insights for food storage practices.

Key words: $\text{CuO}/\text{CaMoO}_4$; food storage; antibacterial properties

在食品贮存过程中, 如果受到细菌的污染, 不仅影响食品风味, 还会给人体健康造成危害^[1-5]。近年来, 由于细菌污染导致的食物中毒事件频发, 2011年, 在欧洲发生因大肠杆菌污染, 导致的“豆芽”中毒事件, 在德国也爆发了大肠杆菌污染蔬菜导致的中毒事件^[6], 消费者也越来越意识到食品安全的重要性。人类如果频繁使用抗生素等药物来杀灭细菌, 可能导致细菌产生耐药性, 甚至出现超级细菌^[7], 引起了更加严重的环境和社会问题^[8-12]。为了解决细菌污染食品这一安全隐患, 研发绿色新型抗菌剂迫在眉睫, 新型抗菌剂的研制成为研究的热点和社会关注的焦点^[13-18]。

抗菌剂一般分为有机抗菌剂、天然抗菌剂、高分子抗菌剂和无机抗菌剂。有机抗菌剂主要有香草醛等醛类化合物, 经常用在食品包装膜中起抗菌作用, 但是有机抗菌剂容易水解, 有效期短。天然抗菌剂主要来自天然植物的提取, 使用便捷, 但杀菌率低。高分子抗菌剂在使用过程中容易被污染并滋生细菌等有害微生物, 大大限制了高分子抗菌剂的使用。无机抗菌剂性质稳定, 而且安全性、耐热性、持久性也很好, 早在古代, 人们就用铜器等材料贮存食物, 延长保鲜时间, 越来越多研究者们将目光转向无机抗菌剂。我国 Mo 储量丰富, 钼酸盐具有优异的物理化学性能和稳定性^[19-21], 钼酸盐在有机染料的降解方面应用较多, 在抗菌剂方面的应用研究较少。

本研究利用废弃物鸡蛋壳作为反应器及钙源, 在温和条件下得到 $\text{CuO}/\text{CaMoO}_4$ 复合抗菌剂。并用 X 射线衍射、Raman 光谱、场发射扫描电子显微镜等技术进行表征, 选择对食品污染较多的大肠杆菌为对象, 开发一种抗菌剂抑制大肠杆菌。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (分析纯), 上海试一化学药剂厂; NaOH 、 NaBH_4 (分析纯), 西陇化工股份有限公司; $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{Br}$ (分析纯), 上海展云化工厂; $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 、 NaCl (分析纯), 国药集团化学试剂有限公司; $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8\cdot \text{HCl}$ (生物技术级), 上海麦克林生化科技有限公司; 营养琼脂、营养肉汤, 青岛海博

生物技术有限公司; 琼脂配置: 32 g 琼脂粉加入到 1 L 水中搅拌均匀, 置于 121 °C 下高压灭菌 20 min; 肉汤配置: 3.6 g 肉汤粉加入到 200 mL 水中搅拌均匀, 置于 121 °C 下高压灭菌 20 min。

1.2 菌种

大肠杆菌 25922, 中国工业微生物菌种保藏中心; 取 1 个菌落加入到 3 mL 肉汤中, 在 37 °C 恒温培养箱中震荡培养 24 h, 稀释, 使细菌浓度为 10^7 CFU/mL, 备用。

1.3 实验仪器

LE104E/02 万分之一电子分析天平, 梅特勒-托利多公司; DHG-9240A 电热恒温鼓风干燥箱, 上海精宏实验设备有限公司; Rigaku Ultima IV X 射线衍射仪, 日本理学株式会社; MERLIN Compact 扫描电镜仪, 德国卡尔蔡司集团。

1.4 $\text{CuO}/\text{CaMoO}_4$ 复合抗菌剂的制备

1.4.1 CaMoO_4 的制备

制备钼酸钙纳米材料时, 选用钼酸铵、十六烷基三甲基溴化铵、蛋膜、氢氧化钠作为反应原料, 蛋壳作为反应容器和钙源。其操作步骤如下:

- (1) 取一定量的钼酸铵加入到一定量的蒸馏水中搅拌均匀;
- (2) 加入微量十六烷基三甲基溴化铵搅拌均匀;
- (3) 将回收后的蛋壳清洗干净, 采用物理剥离的方式除掉蛋壳表面的矿物质, 得到的蛋膜用离子水洗涤、烘干后剪成特定尺寸, 蛋膜是多孔结构, 作为生物质模板调控钼酸钙形貌, 得到多孔结构的材料^[8];
- (4) 将步骤 (3) 中处理好的蛋膜加入到步骤 (2) 的溶液中搅拌均匀;

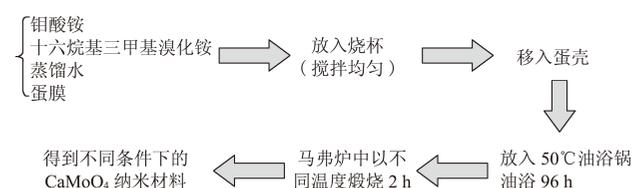


图 1 CaMoO_4 的制备流程图

Fig.1 Flow chart of preparation of CaMoO_4

(5) 将步骤(4)反应后得到的悬浊液倒入干净的蛋壳中,将蛋壳放入装有一定量的浓度为1 mol/L的NaOH的烧杯中;

(6) 将烧杯放入50℃的油浴锅中油浴96h;

(7) 将低温油浴后的样品离心、烘干、放入马弗炉中以一定温度煅烧2h。

1.4.2 CuO/CaMoO₄复合抗菌剂的制备

制备CuO/CaMoO₄复合材料时,选定CaMoO₄、CuSO₄、蒸馏水、NaBH₄作为反应原料,其反应操作步骤如下:

(1) 取一定量的CaMoO₄和微量的CuSO₄放入烧杯中,加入微量蒸馏水晃至均匀;

(2) 取一定量的NaBH₄调配至1 mol/L的溶液;

(3) 将步骤(2)反应后的溶液逐滴滴加到步骤(1)反应后的溶液中,滴至混合溶液中无气泡;

(4) 在搅拌机中搅拌3~4h,离心、烘干。

1.5 CuO/CaMoO₄复合抗菌剂的测试与表征

采用X射线衍射仪表征CuO/CaMoO₄复合抗菌剂的物相结构;采用扫描电子显微镜分析CuO/CaMoO₄复合材料的微观形貌;采用拉曼光谱对CuO/CaMoO₄复合抗菌剂结构进行分析。

1.6 抗菌性能研究实验

进行抗菌性能研究实验时所用到的试剂为CuO/CaMoO₄复合抗菌剂、大肠杆菌菌液,实验流程如下:

(1) 取1 mg CuO/CaMoO₄复合材料放入小型离心管中,加入1 mL稀释一定倍数的大肠杆菌菌液,摇至均匀,使其样品和菌液充分接触;

(2) 将反应后的样品分别放在光照和黑暗条件下培养20~50 min;

(3) 将培养皿放在培养箱中培养20 h;

(4) 取出培养皿,利用平板计数法对结果进行分析。

1.7 数据分析

每组实验数据至少进行三次平行实验,采用Microsoft Office Excel 2007收集与处理数据,采用Origin 2019绘制图表,采用SPSS 19.0软件对数据进行显著性分析。

2 结果与分析

2.1 CuO/CaMoO₄复合抗菌剂FE-SEM分析

本研究通过FE-SEM进行表征。从图2中可以看出,产物是由分布均匀的纳米球组成的纳米片,表面

负载了很多Cu颗粒。在750℃条件下制得的样品团聚程度更为严重,且杂质较多;550℃条件下制得的样品的粒径较小,也存在团聚情况。在650℃条件下制得的样品颗粒尺径较小,分散较为均匀,形貌较好。

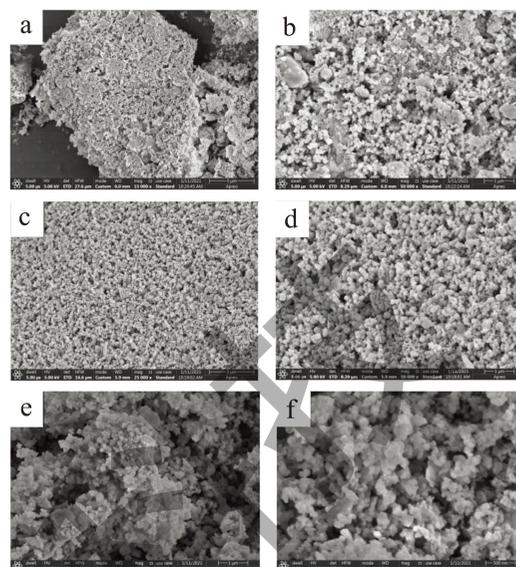


图2 不同温度下制备的CuO/CaMoO₄的FE-SEM图

Fig.2 FE-SEM images of CaMoO₄ obtained at different temperatures

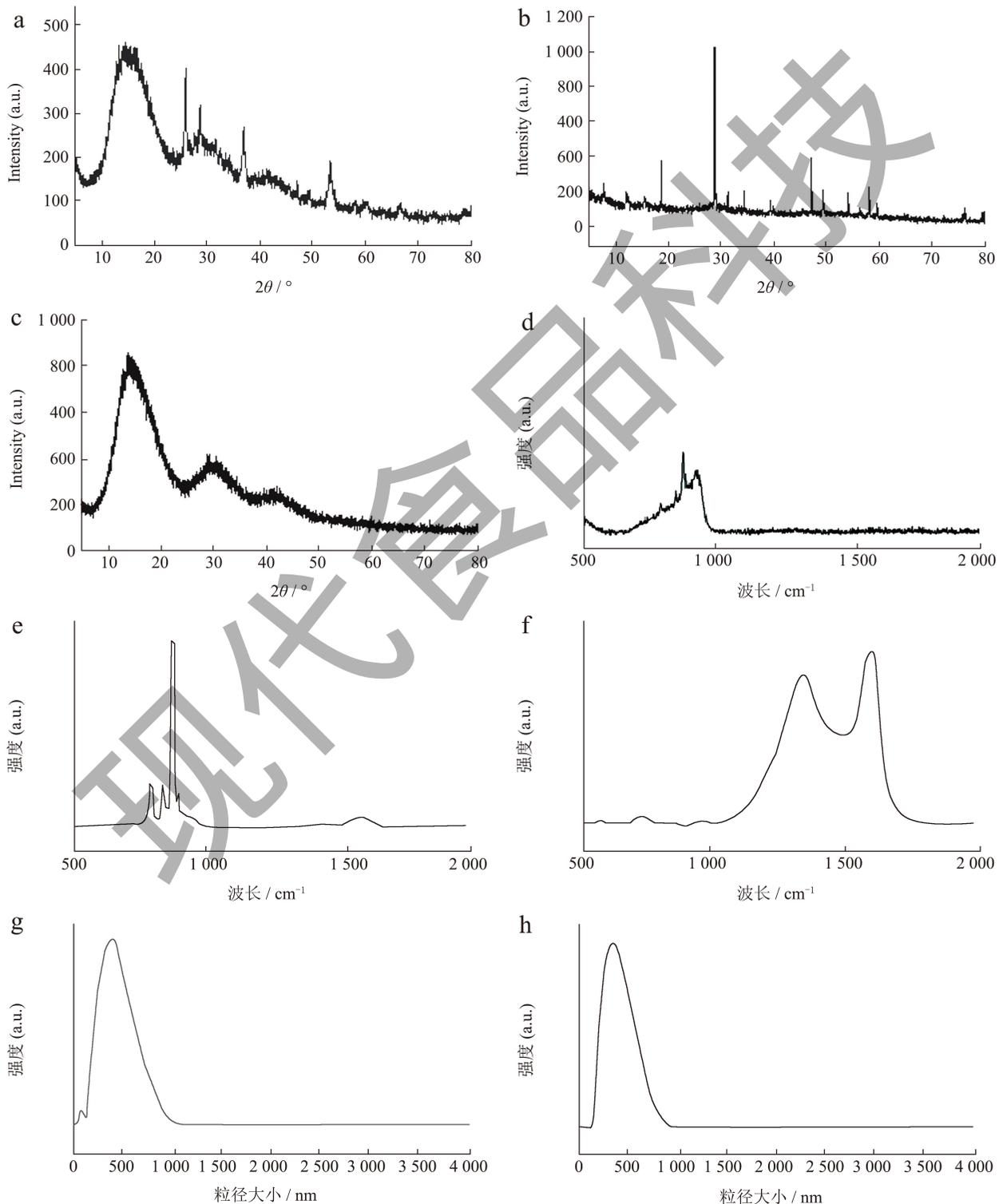
注:铜质量分数0.80%。a、b:550℃;c、d:650℃;e、f:750℃。

2.2 CuO/CaMoO₄复合抗菌剂的表征

图3a~c分别为在550、650和750℃3个条件下制备的CuO/CaMoO₄(铜质量分数0.8%)的XRD图,图3a和b在2θ为28.775°、34.330°、47.071°和58.033°出现了明显的衍射峰,分别对应于CaMoO₄的(112)、(200)、(204)和(312)晶面,和PDF标准卡片相符,说明该物质中均存在CaMoO₄。图3a中没有出现CuO的衍射峰,图3b在2θ为35.5°和38.7°也出现了衍射峰,分别对应于CuO的(002)和(111)晶面,和PDF标准卡片相符,说明在650℃条件下成功制备出CuO/CaMoO₄。从图3c可知,在20°~80°之间没有明显的尖锐峰,说明在750℃下合成的物质并非CaMoO₄。图3d~f分别为550、650、750℃下制备的CuO/CaMoO₄的拉曼光谱分析图。由图3d、e可知,在550℃下和650℃下制备的材料均在500~1000 cm⁻¹范围内出现MoO的伸缩振动三条谱线。由图3f可知,750℃下制备样品拉曼光谱图中不存在Mo-O的伸缩振动三条谱线,说明合成的该物质并非CuO/CaMoO₄复合材料。通过X射线衍射分析和拉曼光谱分析,650℃条件下成功制备出CuO/CaMoO₄。粒径分析是用来分析合成材料

粒径大小，粒径越小，比表面积越大，其分散性能就会越好。图 3g~i 分别是 550、650、750 °C 下制备的 CuO/CaMoO₄ 的粒径分析图。其中图 3g 粒径大小是 400.4 nm；图 3h 的粒径大小为 377.1 nm；图 3i 的粒径大小为 733.5 nm。因此 650 °C 制备的 CuO/CaMoO₄ 的分散性能最好，550 °C 制备的 CuO/CaMoO₄ 的分散性能次之，750 °C 制备的 CuO/CaMoO₄ 的分散性能最差。采用压片法，用傅里叶红外光谱仪进行测

试分析，得到红外光谱图。图 3j、k、l 分别为 550、650、750 °C 下制备的 CuO/CaMoO₄ 的 FT-IR 分析图。图 3j 和 3k 在 800 cm⁻¹ 处都有一个很强的 MoO₄²⁻ 吸收峰，这个是 MoO₄²⁻ 四面体中的 Mo-O 键的伸缩振动产生的不对称的振动吸收。图 3l 在 800 cm⁻¹ 处没有一个很强的 MoO₄²⁻ 吸收峰，说明该物质中不存在 MoO₄²⁻ 吸收峰。导致这种现象的原因可能是 750 °C 温度过高，不适宜 CaMoO₄ 纳米材料的形成。



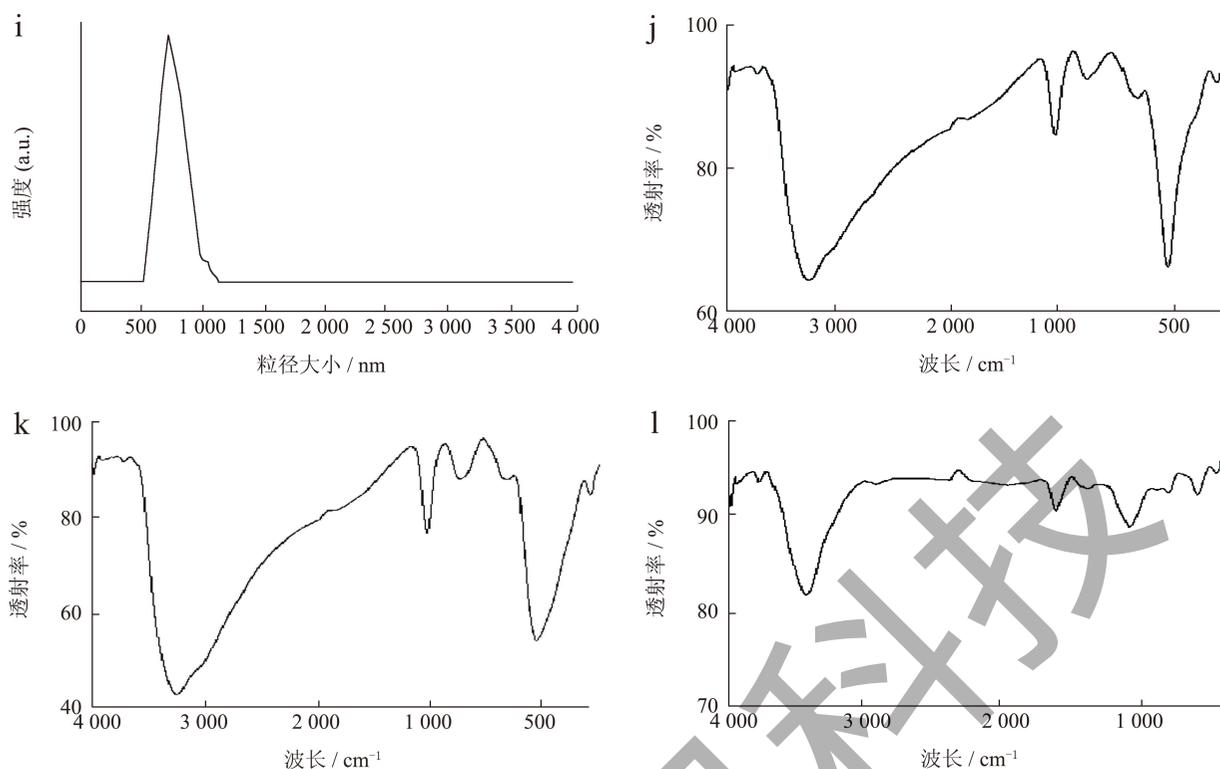


图 3 550、650 和 750 °C 下制备的 CuO/CaMoO₄ 的表征图

Fig.3 Characterization of CaMoO₄ obtained at 550、650 and 750 °C

注: 铜质数分数 0.80%。a、b、c: X 射线衍射图; d、e、f: 拉曼光谱图; g、h、i: 粒径分析图; j、k、l: 傅里叶变换红外光谱分析。

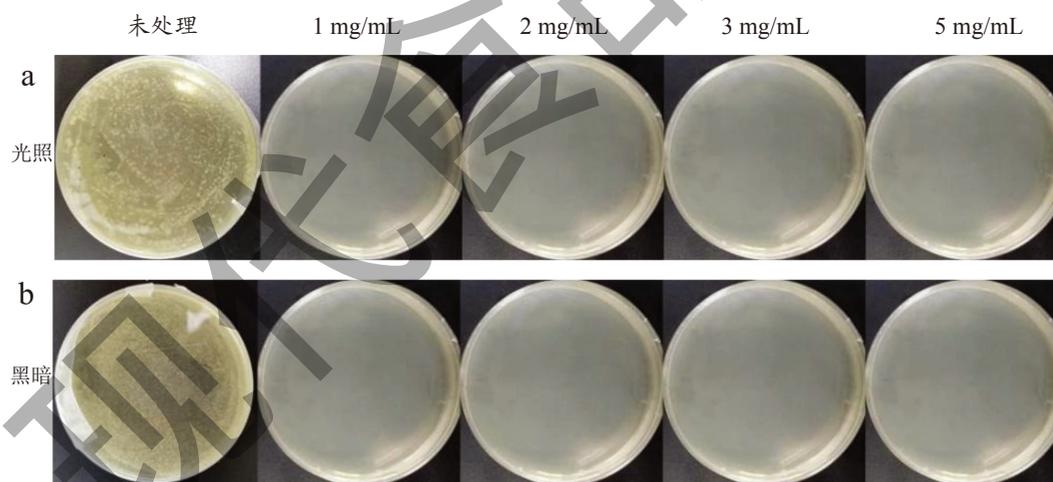


图 4 光照条件下和黑暗条件下 CuO/CaMoO₄ 添加量对大肠杆菌生长情况的影响

Fig.4 Effect of CuO/CaMoO₄ supplemental level on growth of *Escherichia coli* under light condition and dark condition

2.3 CuO/CaMoO₄ 复合抗菌剂添加量对抗菌性能的影响

选用 *E. coli* 为模型, 考察 CuO/CaMoO₄ 复合抗菌剂的用量、培养时间、铜含量对其抗菌活性的影响。其中, 供试菌种浓度为 10⁷ CFU/mL, 研究 CuO/CaMoO₄ 复合抗菌剂的用量、培养时间对抗菌性能影响, 实验中所用 CuO/CaMoO₄ 复合抗菌剂中铜的质量分数为 0.80%。

不同质量浓度的 CuO/CaMoO₄ 复合抗菌剂置于 1 mL 含 10⁷ CFU/mL 供试菌液中在光照和黑暗条件下共培养 1 h, 取 500 μL 培养液均匀涂抹于琼脂固体培养基表面, 放入培养箱中静置培养 20 h 后, 观察菌落生长情况。图 4a 和图 4b 可以看出, 无论光反应还是暗反应, 未经 CuO/CaMoO₄ 复合抗菌剂处理过的菌液生长出大量的菌落。当 CuO/CaMoO₄ 质量浓度为 1.00 mg/mL 时, 对浓度为 10⁷ CFU/mL 的

E. coli 就表现出 100% 的抗菌性。CuO 的禁带宽度较大, 不能充分利用大部分的可见光, 抗菌效果不理想^[22]。CaMoO₄ 没有抗菌性能^[8], 但 CuO/CaMoO₄ 复合抗菌剂展示出良好的抗菌性能。g-C₃N₄ 及其复合材料, 仅在光反应下抗菌, 在黑暗条件下无抗菌性能^[21]。TiO₂ 等金属氧化物, 仅在可见光下有抗菌性能, 在黑暗条件下也无抗菌性能。CuO/CaMoO₄ 复合抗菌剂无论在光反应还是暗反应下, 抗菌率均达到 100%, 具有不可替代的优势。CuO/CaMoO₄ 复合抗菌剂可以从两方面进行抗菌, 在暗反应下, 细菌的有机组成成分直接与 CuO/CaMoO₄ 复合抗菌剂发生空穴反应, 从而直接导致细胞凋亡^[22]。在光反应下, 受光照激发, CuO/CaMoO₄ 复合抗菌剂可产生更多的活性基团 ($\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$), 这些具有氧化性的活性基团可以进一步攻击细菌的细胞壁和细胞膜中的不饱和双键和酰胺基, 从而产生新的活性基团, 并激发链式的分解反应, 细胞结构的完整性遭到破坏而死亡^[23]。

2.4 CuO/CaMoO₄ 复合抗菌剂共培养时间和铜含量对抗菌性能的影响

取 8 份在 650 °C 下煅烧后得到的 CuO/CaMoO₄ 复合材料 (含铜质量分数 0.8%) 1 mg, 置于 1 mL 含 10⁷ CFU/mL 供试菌液中, 取四份放至强光下光照 20~50 min; 再取四份放至黑暗下反应 20~50 min, 观察菌落生长情况。图 5a 和图 5b 可知, 随着处理时间的延长, 固体培养基表面的菌落数逐渐减少。在光照条件下反应 40 min 后, 抑菌率已经达到 100%; 在黑暗条件下反应 50 min 抑菌率已经达到 100%。将含有不同铜含量的 CuO/CaMoO₄ 复合抗菌剂置于 1 mL 含 10⁷ CFU/mL 供试菌液中在光照和黑暗条件下共培养 30 min, 观察菌落生长情况。由图 6a 和图 6b 可知, 当铜含量 (质量分数) 仅 0.4% 时, 光照条件下的抑菌率就可以达到 100%, 黑暗条件下的抑菌率 80.7%。当铜含量 (质量分数) 达到 1.2% 时, 光反应和暗反应的抑菌率均为 100%。

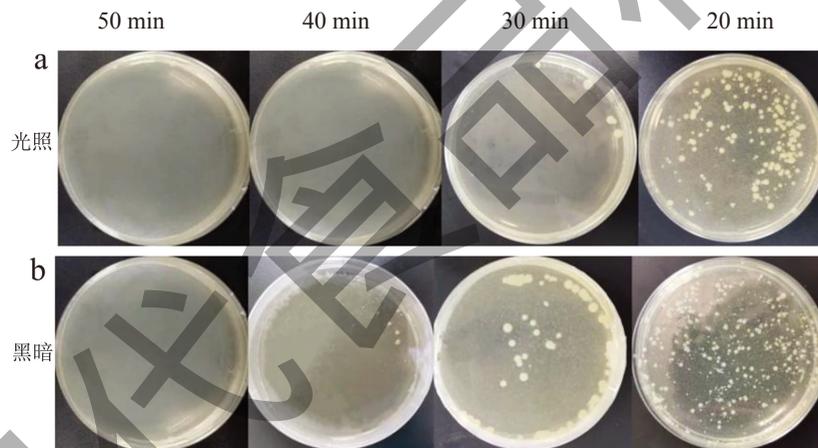


图 5 光照条件下和黑暗条件下共培养时间对大肠杆菌生长情况的影响

Fig.5 Effect of coculture time on growth of *Escherichia coli* under light condition and dark condition

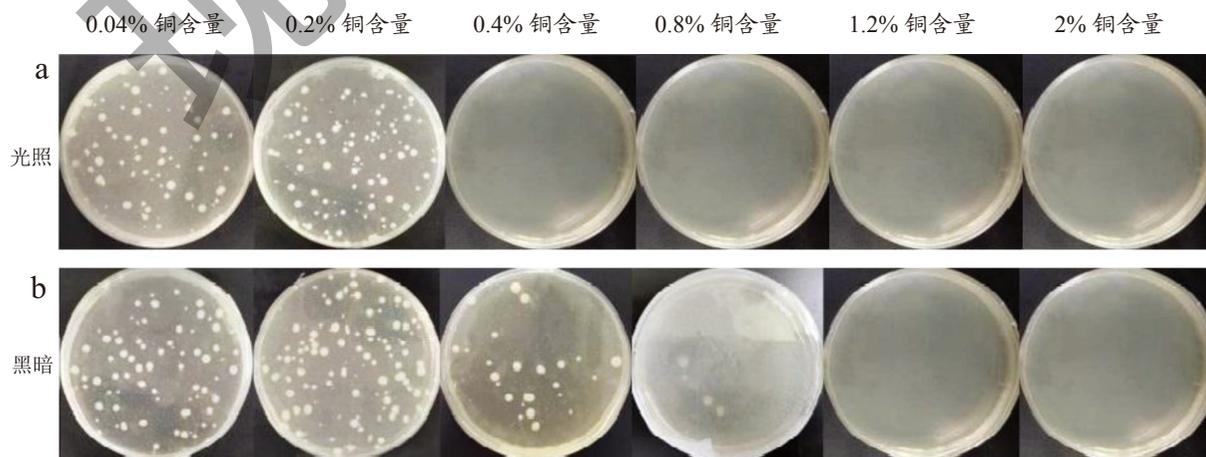


图 6 光照下和黑暗下铜含量对大肠杆菌生长情况的影响

Fig.6 Effects of copper content on the growth of *Escherichia coli* under light and dark condition

2.5 CuO/CaMoO₄复合抗菌剂的生物相容性

CuO/CaMoO₄复合抗菌剂的抗菌机制主要攻击细胞壁,达到抑菌效果,而动物细胞没有细胞壁,CuO/CaMoO₄复合抗菌剂应具备良好的生物相容性。采用质量浓度100 mg/mL CuO/CaMoO₄处理后的HUVEC细胞进行测试,存活率为100%,对细胞没有任何抑制作用,说明CuO/CaMoO₄复合抗菌剂具有良好的生物相容性。

2.6 CuO/CaMoO₄复合抗菌剂抗菌效果测试

生鲜蔬菜在人们的饮食中扮演者十分重要的作用,生鲜蔬菜在贮存过程中,很容易受到细菌等微生物污染,选取黄瓜为例,选取五份50 g新鲜黄瓜用去离子水洗净,并用滤纸擦干表面水分。采用铸膜法^[24]制备厚度均匀约为0.05 mm的复合膜(PE-CuO、PE-CaMoO₄、PE-CuO/CaMoO₄),一份黄瓜作为不进行任何处理的对照组,其他分别用PE、PE-CuO、PE-CaMoO₄、PE-CuO/CaMoO₄薄膜包裹,密封并置于25℃环境中贮存4 d后,考察对黄瓜中的*E. coli*抗菌效果。结果发现,与对照组相比,普通保鲜膜和含CaMoO₄的保鲜膜对黄瓜表面的大肠杆菌几乎没有抑制作用,含CuO的保鲜膜对黄瓜表面的*E. coli*有一定的抑制作用,抑制率达到50%,含CuO/CaMoO₄复合抗菌剂的保鲜膜可以有效降抑制*E. coli*,抑菌率达到100%,显示出优良的抑菌效果($P \leq 0.05$),如图7所示。

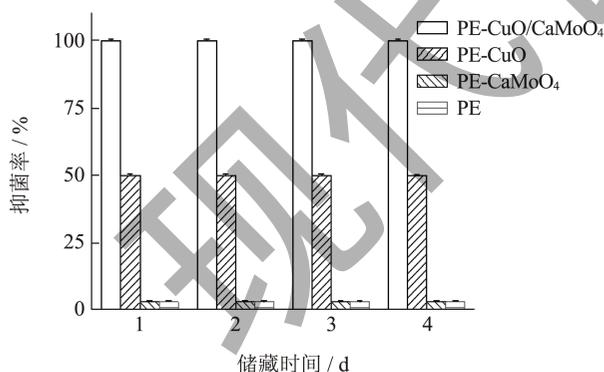


图7 CuO/CaMoO₄复合抗菌剂对食品中大肠杆菌的影响

Fig.7 Effect of CuO/CaMoO₄ compound antibacterial agent on *Escherichia coli* in food

3 结论

本研究利用CuO/CaMoO₄复合抗菌剂杀菌,以生鲜蔬菜为例,在光反应和暗反应下,均展现了优良的抗菌性能,抑菌率达到100%,可以在食品贮存过程中有效杀菌,防止受到细菌污染,保障食品

安全,并且为无机抗菌剂在食品贮存方面的应用提供了新的思路,所用原料廉价易得,有利于大规模的工业生产,在抗菌方面有巨大的潜力,突破了无机材料的研究停留在有机染料降解方面的局限性。然而研究还处于较浅层面,下一步我们将CuO/CaMoO₄复合抗菌剂拓展到其他食品种类,并继续考察生物相容性。

参考文献

- [1] 夏芬,陶钰,黄子豪,等.Cu₂O-CuO/g-C₃N₄复合光催化剂的制备及其催化性能研究[J].化工新型材料,2020,48(6):216-221.
- [2] ZHENG Y, HOU L, LIU M, et al. Effects of silver nanoparticles on nitrification and associated nitrous oxide production in aquatic environments [J]. Science Advances, 2017, 3(8): 1603229-1603235.
- [3] 张慧敏,李兆杰,魏玮,等.傅立叶变换红外光谱技术对6种致病性大肠埃希氏菌快速分型的研究[J].食品安全质量检测学报,2017,8(1):216-222.
- [4] 杨野,于丹,都晓伟.农作物和食品中链格孢毒素污染及其脱毒方法研究进展[J].食品安全质量检测学报,2023,14(3):215-223.
- [5] 周显青,赵金凤,张咚咚,等.氧化锌纳米颗粒对玉米储藏过程中霉菌区系及其品质的影响[J].食品安全质量检测学报,2023,14(3):252-259.
- [6] 王立东,张思林,熊帮照,等.美国沙门氏菌事件对我国果蔬微生物性食品安全的启示[J].农产品质量与安全,2008,6:38-40.
- [7] WANG G M, JIN W H, QASIM A M, et al. Antibacterial effects of titanium embedded with silver nanoparticles based on electron-transfer-induced reactive oxygen species [J]. Biomaterials, 2017, 124: 25-34.
- [8] 张慧敏,单展,王宏,等.球状钼酸钙在可见光下选择性光催化降解废水中的抗生素[J].材料导报,2022,36(19):64-70.
- [9] FRANCI G, FALANGA A, GALDIERO S, et al. Silver nanoparticles as potential antibacterial agents [J]. Molecules, 2015, 20(5): 8856-8874.
- [10] ZHOU L J, WU Q L, ZHANG B B, et al. Occurrence, spatiotemporal distribution, mass balance and ecological risks of antibiotics in subtropical shallow Lake Taihu, China [J]. Environmental Science-processes & Impacts, 2016, 18(4): 500-513.
- [11] 赵孟欣,孟哲,李和平,等.氧化石墨烯调控钼酸铋在可见光下选择性光催化降解环境水中的抗生素[J].高等学校化学学报,2020,41(11):2479-2487.
- [12] ZHANG Y, DUAN X M. Chemical precipitation of heavy metals from wastewater by using the synthetical

- magnesium hydroxy carbonate [J]. *Water Science and Technology*, 2020, 81(6): 1130-1136.
- [13] ZHANG X Y, SUN G H, JIA S S, et al. Intrinsic carbon defects induced nickel phosphate/carbon photocatalyst for high performance bacterial disinfection [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 438: 135624.
- [14] SUN G H, JIA S S, ZHANG X Y, et al. Anchoring core-shell Cu@Cu₂O nanoparticles to two-dimensional carbon nanosheets for bacterial disinfection [J]. *Acs Applide Nano Materials*, 2021, 4(9): 9831-9841.
- [15] ZHANG X Y, HE X S, KANG Z W, et al. Waste eggshell-derived dual-dunctional CuO/ZnO/eggshell nanocomposites: (Photo)catalytic reduction and bacterial inactivation [J]. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(18): 15762-15771.
- [16] LI P S, ZHOU Z A, WANG Q, et al. Visible-light-driven nitrogen fixation catalyzed by Bi₅O₇Br nanostructures: enhanced performance by oxygen vacancies [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(28): 12430-12439.
- [17] DING P R, JI H D, LI P S, et al. Visible-light degradation of antibiotics catalyzed by titania/zirconia/graphitic carbon nitride ternary nanocomposites: a combined experimental and theoretical study [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 300: 120633.
- [18] WU Y Y, JI H D, LIU Q M, et al. Visible light photocatalytic degradation of sulfanilamide enhanced by Mo doping of BiOBr nanoflowers [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424: 127563.
- [19] 齐齐. 钼酸钙基催化剂的制备及其催化超声降解有机染料废水研究[D]. 沈阳: 沈阳化工大学, 2021.
- [20] PONTA O, CICEO-LUCACEL R, VULPOI A, et al. Synthesis and characterisation of nanostructured silica-powellite-HAP composites [J]. *Journal of Materials Science*, 2015, 50(2): 577-586.
- [21] 吴赟炎. 石墨相氮化碳g-C₃N₄及其复合材料的制备和光催化抗菌性能研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2019.
- [22] 姚希燕, 唐晓宁, 王晓楠, 等. 无机抗菌材料抗菌机理研究进展[J]. *材料导报*, 2021, 35(1): 1105-1111.
- [23] DAYEM A A, HOSSAIN M K, LEE S B, et al. The role of reactive oxygen species (ROS) in the biological activities of metallic nanoparticles [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2017, 18(1): 120.
- [24] ZHOU W, HE Y, LIU F, et al. Carboxymethyl chitosan-pullulan edible films enriched with galangal essential oil: Characterization and application in mango preservation [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 256: 9.