引用格式：钟琛，尤德强，曾戎，等．医用可降解纯锌表面茶多酚涂层改性及降解性能研究[J]．材料工程，2026，54(7)：338-347.
ZHONG Chen，YOU Deqiang，ZENG Rong，et al.Modification and degradation properties of tea polyphenol coating on biodegradable pure zinc[J].Journal of Materials Engineering，2026，54(7)：338-347.

医用可降解纯锌表面茶多酚涂层改性及降解性能研究

钟　琛[1]，尤德强[1]，曾　戎[2]，于振涛[1]，李　卫[1]，王小健[1*]
（1 暨南大学 先进耐磨蚀及功能材料研究院，广州 510632；2 暨南大学 化学与材料学院，广州 510632）

摘要：金属锌因其良好的生物相容性和可降解性能，在心血管和骨科应用中已显示出相当大的潜力。然而，高浓度锌离子(Zn^{2+})的释放会引发强烈的免疫反应并导致细胞毒性，限制了其临床应用。本工作在纯锌表面开发了基于表没食子儿茶素没食子酸酯/金属离子(EGCG/Zn、EGCG/Mg、EGCG/Ca)的化学转化复合涂层，并对涂层结构、降解性能、抗菌性能和生物相容性等进行研究。结果表明，复合涂层与基体结合均良好。EGCG/Mg涂层提供了最优的耐腐蚀性，显著降低样品的降解速率；而EGCG/Ca涂层有效促进羟基磷灰石的形成，具备最优的矿化能力。涂层有效抑制初始Zn^{2+}的大量释放并展现出优越的抗菌性及良好的生物相容性。本研究为开发锌及锌合金新型表面涂层提供了新思路。

关键词：可降解金属；表没食子儿茶素没食子酸酯；生物降解；耐腐蚀性
doi：10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000208　**CSTR**：32421.14.j.issn.1001-4381.2024.000208
中图分类号：TG174.4　**文献标识码**：A　**文章编号**：1001-4381(2026)07-0338-10

Modification and degradation properties of tea polyphenol coating on biodegradable pure zinc

ZHONG Chen[1]，YOU Deqiang[1]，ZENG Rong[2]，YU Zhentao[1]，LI Wei[1]，WANG Xiaojian[1*]
（1 Institute of Advanced Wear & Corrosion Resistant and Functional Materials，Jinan University，Guangzhou 510632，China；
2 College of Chemistry and Materials Science，Jinan University，Guangzhou 510632，China）

Abstract：Zinc metal has shown considerable potential for cardiovascular and orthopedic applications due to its excellent biocompatibility and suitable biodegradation properties. However，the high initial release of Zn^{2+} triggers a severe immune response which leads to cytotoxicity，limiting its further clinical applications. In this paper，epigallocatechin gallate/metal ion (EGCG/Zn，EGCG/Mg，EGCG/Ca) based coatings are developed on pure zinc surfaces and the coating structure，degradation properties，antimicrobial properties and biocompatibility are investigated. The results show that the three coatings have good binding ability. Among them，EGCG/Mg provides optimal corrosion resistance and significantly reduces the degradation rate of the samples，while EGCG/Ca effectively promotes the formation of hydroxyapatite with optimal mineralization ability，and the EGCG coatings effectively inhibit the initial large release of Zn^{2+} and exhibit superior antimicrobial properties and good biocompatibility. This study further provides new ideas for the development of novel green chemical conversion coatings for zinc and zinc alloys.

Key words：biodegradable metal；epigallocatechin gallate；biodegradation；corrosion resistance

医用可降解金属材料近年来受到研究人员的广泛关注[1-2]。与不可降解的金属相比，可降解金属植入物在协助完成骨愈合后可被机体完全吸收，避免了因长期植入引发的局部炎症及二次手术取出的风险。目前可降解金属主要包括Mg、Fe和Zn三大类合金[3]。锌及其合金因其生物降解性、合适的力学性能和优异的生物相容性，被用于组织修复和重建，是一种有前途的生物可降解植入物。医学应用包括可降解接骨

螺钉、接骨板和心血管支架等[4-7]。此外，锌在人体的许多酶和细胞代谢活动和功能中起着重要作用[8-10]。然而，锌植入物在临床应用中仍存在一些亟待解决的问题。例如纯锌的力学性能不佳，从而无法达到骨植入物最低的力学要求。另一方面，锌在初始植入阶段释放离子浓度过高，易导致细胞毒性，甚至延迟内皮化和骨整合[11-12]。因此，调节可降解锌的降解行为和降解速率的研究是十分必要的。

目前使用功能涂层进行表面改性被证明是一种有效方法，可以控制医用可降解金属的降解行为，提高其生物相容性，同时提供部分生物学功能[7,13-14]。到目前为止，已经开发了各种表面改性策略，包括微弧氧化、电沉积、等离子喷涂等改性手段[15-17]。除了以上众多改性手段，化学转化涂层技术因其经济便利、简单可靠等优势也备受关注[19]。然而，传统的铬酸处理的转化涂层容易产生细胞毒性。虽然一些无毒的无机转化膜可以增强耐腐蚀性，但由于锌表面可反应性官能团较少，很难对锌合金进行后续的功能改性[20-21]。因此，开发一种绿色化学转化涂层，赋予锌合金理想的降解性能和成骨活性的协同效应，仍然是一个难题。

近年来，含有两个或两个以上酚羟基的天然多酚类化合物，如单宁酸（TA）、儿茶素（CA）和表没食子儿茶素没食子酸酯（EGCG）等，在医用植入物的表面改性中引起了研究人员极大关注。因为它们不仅具有抗氧化、抗炎和抗癌活性，而且还可以进行氧化自聚合，可在各种材料表面（包括金属、聚合物、玻璃和陶瓷）上形成多功能涂层[22-24]。同时，多酚基涂层易于与其他活性有机分子或金属离子通过非共价相互作用（氢键、静电和π-π相互作用等）以及共价相互作用（迈克尔加成/席夫碱反应、与金属离子的动态配位相互作用等）进行改性[25]。近期研究表明，EGCG 涂层在钛合金及镁合金表面表现出优越的耐腐蚀性、抗菌性能和生物相容性，并增强了基体的仿生矿化能力和成骨作用[26-28]。除此之外，EGCG 的抗癌作用已在流行病学、细胞培养、动物研究和临床实验中得到证实[29]。由此可见，多酚涂层具备改善可降解金属植入物的降解性能和生物相容性的潜在应用前景。

锌、镁、钙均是人体内必需元素，锌具有一定的抗菌作用并有效调节细胞极化，Mg^{2+}参与人体生理活动并可形成较强的金属-酚醛网络，Ca^{2+}参与了人体所有骨骼和牙齿的组成而具有促成骨作用。本研究以纯锌为基体，采用水热法在锌表面制备了 EGCG 涂层；研究了掺入 Zn^{2+}、Mg^{2+}、Ca^{2+}的 EGCG 溶液对 EGCG 涂层形貌、化学结构、亲水性和降解性能的影响。目前将 EGCG 涂层应用于锌及锌合金表面的相关研究鲜见报道。本研究首次在纯锌表面制备一种简单有效的绿色化学转化涂层，为优化锌及锌合金综合性能提供新的思路。

1　实验材料与方法

1.1　材料

铸态纯锌板（99.9%）购自清河县中汇金属材料。EGCG 购自南京迪尔格医药科技有限公司。醋酸锌二水合物、醋酸镁四水合物和醋酸钙一水合物均购自上海源业生物科技有限公司。实验中使用的化学用品和试剂均是分析纯，使用时无需再进行纯化处理。

1.2　材料及涂层制备

本研究使用尺寸为 10 mm×10 mm×1 mm 的纯锌片。首先用 500#、1000#、1500#和 2000#砂纸依次对样品表面进行研磨，然后用丙酮、乙醇和去离子水分别超声清洗 10 min，最后在室温下干燥以供后续实验使用。

将 EGCG 溶于 Tris-HCl 缓冲液（pH = 8.5，主要成分为三羟甲基氨基甲烷和盐酸[30]），配制 EGCG 浓度为 5 mg/mL，并根据 EGCG 溶液浓度加入 1∶0.1 摩尔比的金属离子化合物。纯锌样品在 1 mol/mL NaOH 溶液中浸泡 30 min 碱化处理后，浸入上述配制好的 EGCG 溶液中，在 80 ℃下浸泡 3 h，得到 EGCG 涂层；根据分别加入的 Zn^{2+}（$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$）、$Mg^{2+}$（$Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$）、$Ca^{2+}$（$Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$），制备得到不同离子涂层并命名为 EGCG/Zn、EGCG/Mg 和 EGCG/Ca。制备 EGCG 涂层基本原理如图 1 所示。

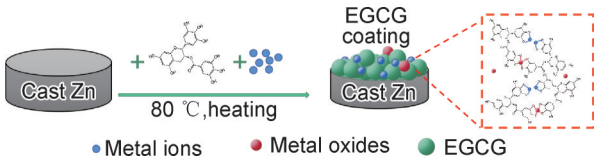


图 1　铸态纯锌表面制备 EGCG 涂层示意图

Fig.1　Diagram of EGCG coating prepared on cast pure zinc surface

1.3　表面表征

采用 phenom XL 型扫描电子显微镜（SEM）分析了涂层的形貌。SEM 的工作电压和工作距离分别为 15 kV 和 10 mm，利用扫描电子显微镜自带的能量色散光谱仪（EDS）分析涂层的化学成分。采用衰减全反射傅里叶变换红外光谱仪（ATR-FTIR，Nicolet 5700）产生红外吸收光谱来识别分子中的化学键，通过样品表面的反射信号获得样品表层化学成分的结

构信息，检测波长范围为500～4000 cm^{-1}。采用X射线光电子能谱仪（XPS，Escalab250Xi）对纯锌样品表面的EGCG涂层进行检测，确定掺杂元素的化学状态，其中X射线源为AlKα靶，步长为0.05 eV。用水接触角测角仪（FTA1000）测试样品表面改性前后的润湿角，在室温（25±2）℃、相对湿度45%左右下采用悬滴法进行测量。每次将5 μL去离子水滴加在样品表面，用软件（Krüss GmbH）记录下水沉积在表面后的连续的接触角，并使用15 s时的接触角值。实验中每个样品取3个点测量接触角的变化，并取3个测量结果的平均值。

1.4 电化学分析

电化学阻抗谱（EIS）测试和动电位极化曲线测试被用来探究样品的降解行为。测试工作在电化学工作站（Reference 1010）上进行。采用三电极系统，测试样品作为工作电极，暴露面积为1 cm^2，铂片（Pd）为对电极（CE），饱和甘汞电极（SCE）作为参比电极（RE）。为获得稳定的表面状态，所有样品浸泡在SBF溶液中30 min之后，在开路电位（OCP）用一个10 mV正弦扰动的振幅进行交流阻抗测量，频率范围从100 kHz到10 mHz。利用ZView 2软件对获得的阻抗谱进行分析。后续以1 $mV·s^{-1}$的扫描速率获得极化曲线，测试电位范围为－500～500 mV。

1.5 体外矿化实验

将样品浸入37 ℃无菌聚乙烯容器中的SBF溶液中，研究涂层对诱导磷灰石形成能力的影响。每两天更换一次SBF溶液，以保持恒定的元素浓度。在SBF中矿化7天后，用蒸馏水冲洗样品并真空干燥，通过SEM观察样品表面形貌，采用UltimaⅣ型XPS分析表面物相组成。

1.6 离子释放测试

为了评估样品的离子释放，将样品完全浸没在PBS溶液中。浸泡3天后收集PBS溶液。将溶液稀释，并通过电感耦合等离子体质谱（Icap6300）进行分析，得到在不同时间下PBS溶液中Zn^{2+}的浓度。

1.7 细胞毒性

选择小鼠前成骨细胞（MC3T3-E1，中国科学院细胞库）以评估样品体外的细胞相容性。通过间接法进行测定。将样品浸入MEM-α中3天后，将浸提液回收并用浸提液配制成相同配比的完全培养基。先将5×10^3个细胞接种在96孔板中并用完全培养基培养12 h，之后用浸提液配置的完全培养基进行替换。培养1、3、5天后，往96孔板中滴加CCK-8试剂，避光培育2 h后使用酶标仪（Thermo Multiskan MK3）测试在450 nm处的吸光度并计算样品的细胞活力。

1.8 抗菌实验

选择大肠杆菌（ATCC25922）评价涂层的抗菌性能。使用环氧树脂对非样品涂层表面密封处理后，浸泡在体积分数为75%酒精中30 min，并在超净工作台中通过紫外线照射灭菌2 h。然后将样品浸入活化的细菌悬浮液（104 cfu/mL），并在恒温振荡器中孵育6 h（37 ℃，100 r/min）。最后，将适量的细菌悬浮液均匀涂布在琼脂培养基上，并在37 ℃下孵育。24 h后，取出琼脂培养基，参照标准GB 4789.2—2022数出琼脂板上的菌落数，采用2个平行平板的菌落数并据此计算抗菌率。

2 结果与讨论

2.1 EGCG涂层表面分析

EGCG是绿茶中生物活性最丰富的多酚类化合物，主要通过氧化聚合和与离子络合，在水热条件下在锌基底上形成的多酚基（EGCG/Zn^{2+}）涂层和ZnO，并后续沉积在基体表面。根据使用不同的元素交联可形成有差异的离子-酚醛网络，使用SEM研究了掺入不同离子的EGCG涂层的表面形貌（图2），所有表面均显示出不同程度的裂纹，这些裂纹来自干燥过程。EGCG分子具有刚性结构，转化涂层中EGCG含量越高，涂层越容易因干燥过程中的应力变化而开裂。SEM高倍观察下，涂层均匀致密，但在表面出现团聚的颗粒状杂质，主要原因为EGCG在Tris溶液中已达到饱和，表面团聚物为未完全溶解的EGCG粉末。多酚可以通过邻苯二酚和没食子酚基团的配位、阳离子-π相互作用、氢键和π-π堆积与金属离子形成稳定的网络，可发现仍存在一定裂纹，但均生长致密均匀。对不同涂层进行EDS点扫，结果见表1。在不同涂层中发现对应Zn、Mg、Ca元素，说明加入的离子已与EGCG发生络合反应，形成致密的金属酚网络结合在基体表面。

采用红外光谱分析了EGCG转化涂层的化学结构。EGCG和金属离子结合使化学结构发生变化。EGCG/Zn、EGCG/Mg和EGCG/Ca的FTIR光谱如图3所示。涂层表面在3000～3400 cm^{-1}附近呈现特征峰，主要为芳香族—OH和—CH拉伸振动，以及碱化处理后在基体表面存在的羟基—OH振动峰。在1130～1261 cm^{-1}处峰值主要为芳香族C═C，在768～1087 cm^{-1}处出现酚羟基—OH峰值。部分研究中已表明，邻苯二酚可以与各种金属离子（Co^{2+}、Zn^{2+}、Cu^{2+}等）形成络合物[31-33]。在螯合过程中，金属离子取代了芳香族C—OH中的H，从而扩大了氧的电子云密度。

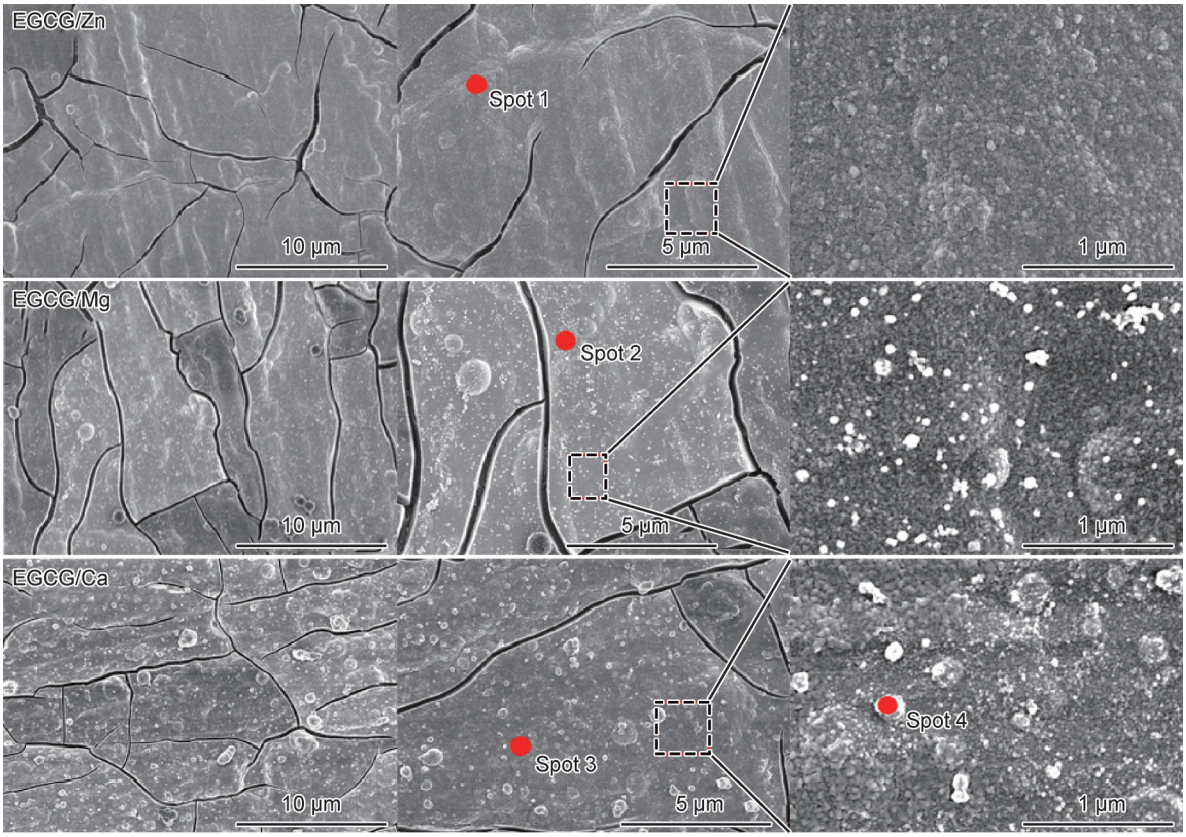


图 2　EGCG/Zn、EGCG/Mg 和 EGCG/Ca 表面形貌 SEM 结果

Fig.2　Surface morphology SEM images of EGCG/Zn, EGCG/Mg, and EGCG/Ca

表 1　EDS 扫描 EGCG/Zn、EGCG/Mg、EGCG/Ca 的原子分数结果

Table 1　Atomic fraction results of EGCG/Zn, EGCG/Mg, and EGCG/Ca by EDS scanning

Position	Atom fraction/%				
	Zn	C	O	Mg	Ca
Spot 1	57.21	29.33	13.4	—	—
Spot 2	48.47	32.14	18.6	0.74	—
Spot 3	56.72	28.27	13.9	—	1.11
Spot 4	25.57	44.32	30.11	—	—

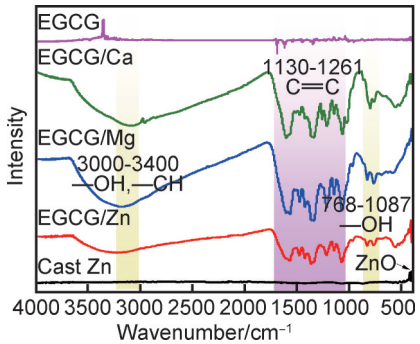


图 3　EGCG/Zn、EGCG/Mg、EGCG/Ca 和 EGCG 单体的红外光谱

Fig.3　FTIR spectra of EGCG/Zn, EGCG/Mg, EGCG/Ca, and EGCG

结果表明 EGCG 已在基体表面形成，并保留了 EGCG 独有的特征峰。

为了分析表面的化学成分，进一步进行了 XPS 光谱分析。图 4(a)显示了宽扫描光谱结果，在不同掺入离子涂层表面上都显示出 O 1s、C 1s 和 Zn 2p 的峰值信号。表面改性后，O 1s、C 1s 的峰值明显增大，说明此时表面已发生变化。值得注意的是，虽然用 Tris-HCl 缓冲溶液制备了化学转化涂层，但没有检测到 N 元素的信号，表明 Tris 溶液没有参与 EGCG 转化涂层的形成。各元素在样品表面对应的元素比如表 2 所示，在不同离子涂层中均发现独有的金属元素。进一步拟合各元素的高分辨率 XPS 谱图以分析表面元素价态。对于 C 1s(图 4(b))的高分辨率 XPS 谱图，涂层表现出 4 个不同相对强度的代表性峰，分别对应 C—C/C═C/C—H、C—O/C—OH、C═O 和 O—C═O。这是由于 EGCG 在高温度下氧化聚合所致。对于 O 1s(图 4(c))的高分辨率 XPS 谱图，在 531～535 eV 处出现 3 个峰，分别对应 531.5 eV（芳香族 C—OH 和 Zn—OH）、533.5 eV（芳香族 C═O）和 532.5 eV(O—C═O)，对应说明表面存在 $Zn(OH)_2$ 及 ZnO。由于芳香族 C═C、C—OH 和 C═O 的存在，EGCG 组分(酚类结构)被认为在涂层形成后保留了下来。图 4(d)～(f)分别为 EGCG/Zn、EGCG/Mg 和 EGCG/Ca 中独有离子的高分辨率 XPS 谱图。不同离子的络合反应峰的

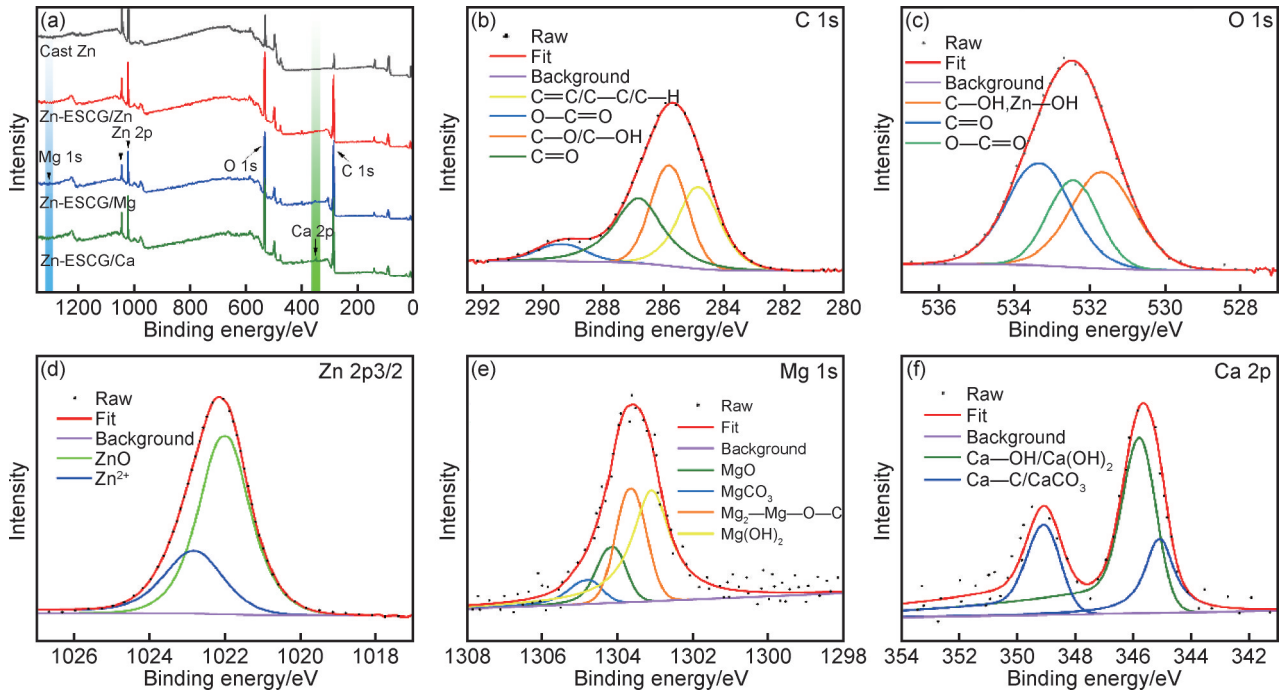


图4 EGCG/Zn、EGCG/Mg和EGCG/Ca的XPS扫描结果

(a)EGCG/Zn、EGCG/Mg和EGCG/Ca的XPS光谱;(b)EGCG/Zn高分辨率C 1s的峰拟合;(c)EGCG/Zn高分辨率O 1s的峰拟合;(d)EGCG/Zn高分辨率Zn 2p的峰拟合;(e)EGCG/Mg高分辨率Mg 1s的峰拟合;(f)EGCG/Ca高分辨Ca 2p的峰拟合

Fig.4 XPS Scanning Results for EGCG/Zn, EGCG/Mg, and EGCG/Ca

(a)XPS full survey spectra results of EGCG/Zn, EGCG/Mg, and EGCG/Ca; (b)high resolution signal of C 1s for EGCG/Zn; (c)high resolution signal of O 1s for EGCG/Zn; (d)high resolution signal of Zn 2p for EGCG/Zn; (e)high resolution signal of Mg 1s for EGCG/Mg; (f)high resolution signal of Ca 2p for EGCG/Ca

出现表明了掺入的离子与EGCG发生配合作用后进入涂层当中。在Mg 1s的精细峰中,曲线拟合为1304.6 eV($MgCO_3$)、1303.7 eV(MgO)、1303.2 eV(Mg,Mg—O—C—)和1302.5 eV($Mg(OH)_2$),这是由于EGCG/Mg络合物形成的转化涂层所展现的特征峰。而从Ca 2p的精细谱中,主要为349.1 eV和345.2 eV的Ca—C及345.9 eV的Ca—OH。以上结果表明,通过离子与EGCG的螯合作用,EGCG—Zn、EGCG—Mg和EGCG—Ca配合物成功形成在纯锌基体表面。

由于植入物的表面亲水性对其生物相容性有很大影响,本工作通过测量其静态水接触角来评估EGCG涂层对纯锌表面亲水性的影响。图5为EGCG涂层表面水接触角的测量结果。如图5所示,EGCG/Zn、EGCG/Mg和EGCG/Ca的水接触角分别从纯Zn的(86.45±5.2)°减小到(49.9±1.8)°、(40.3±2.3)°和(50.0±2.7)°。表明形成的EGCG涂层可以有效增强Zn基体的表面亲水性,主要原因是EGCG分子引入了亲水性的酚羟基。

表2 XPS检测样品表面的原子分数

Table 2 XPS detection of atomic concentrations and ratios on sample surfaces

Sample	Atom fraction/%				
	Zn	C	O	Mg	Ca
Cast Zn	68.11	9.08	22.81		
EGCG/Zn	35.89	30.89	33.22		
EGCG/Mg	27.74	34.83	34.57	2.86	
EGCG/Ca	30.16	31.88	35.23		2.73

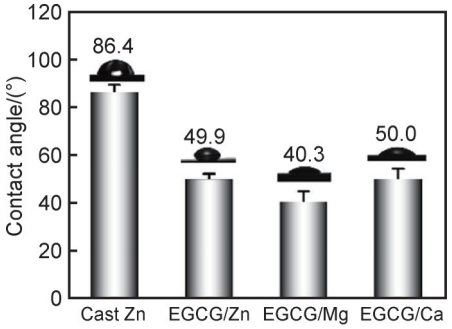


图5 EGCG/Zn、EGCG/Mg和EGCG/Ca的平均水接触角

Fig.5 Average water contact angle of EGCG/Zn, EGCG/Mg, and EGCG/Ca

2.2 降解性能评估

为了研究纯锌和改性后基体的降解性能,在SBF溶液中、(37±0.2)℃下进行EIS测量。图6(a),(b)描

绘了不同浓度下获得的Nyquist图。样品的耐腐蚀性可通过EIS阻抗测试结果进行比较。相比改性前，3种涂层均具有较大的半圆，而较大的半圆通常表示较高的表面阻抗。EGCG涂层样品在整个扫描频率上表现出明显大于纯锌的阻抗。在表面改性前，纯锌的EIS曲线呈现出了双阻抗环，说明纯锌主要通过钝化膜对腐蚀过程进行抵抗。当表面钝化膜损坏后，对基体腐蚀的抵抗作用也开始失效。在腐蚀过程中形成的离子扩散效应主导了纯锌的降解行为。表面改性后，EIS曲线仅表现出单一的阻抗环，说明此时主要通过涂层对腐蚀过程进行阻挡，电荷转移过程更难发生。EGCG/Mg涂层具备优越的膜层电阻（大约25000 Ω·cm^2）和最强的耐腐蚀性能。主要原因为Mg^{2+}与EGCG结合形成了较强的金属酚网络，制备出最致密的EGCG涂层，均匀且完整的EGCG/Mg涂层将纯锌基体完全覆盖，有效阻碍了溶液离子通过膜层，赋予了基体较优的防护能力。

图6(c)是纯锌以及不同掺杂离子获得的EGCG涂层浸泡在SBF溶液中30 min后的电化学测试结果，可以进一步分析处理EGCG层对纯锌降解行为的影响。对比改性前后的动电位极化曲线形状，可以看到阳极分支明显的形状改变，阳极极化曲线可以观察到典型的钝化区域。具备EGCG涂层的阳极极化曲线比较平坦，没有钝化和击穿。纯锌虽然有钝化膜，但是该区域很窄，这是由于SBF中的腐蚀性离子Cl^-容易导致钝化膜破坏发生局部腐蚀，即锌表面的钝化膜在体液环境中无法有效阻碍腐蚀的进行。相较于铸态纯锌，EGCG/Mg和EGCG/Ca涂层的曲线均发生一定正移。对不同样品的极化曲线进行计算得出E_{corr}（腐蚀电位）、I_{corr}（腐蚀电流密度）。通过V_{corr}（降解速率）计算公式$V_{corr}=3.28\times I_{corr}\times(M/n\rho)$[34]计算样品的降解速率（$V_{corr}$）[35]，其中$M$为原子质量，$n$为腐蚀反应中转移的电子数，$\rho$为金属密度，结果见表3。结合表3，$E_{corr}$从（−1.186±0.015）mV迁移至（−1.179±0.069）mV和（−1.105±0.044）mV。此外，膜层样品的I_{corr}比纯Zn低约1个数量级。当加入Mg^{2+}时，样品获得了最低的降解速率（0.034±0.01）mm·a^{-1}），相比于铸态纯锌的降解速率（0.300±0.10）mm·a^{-1}）下降了近1个数量级。该结果说明，EGCG/Mg有效抑制了基体早期的腐蚀行为，减缓了大量金属离子的释放。

2.3　生物活性评价

生物材料表面形成的磷灰石可以有效促进成骨细胞的增殖和分化，并作为界面层与骨组织结合，因此仿生矿化可以为预测骨科植入材料的体内生物活

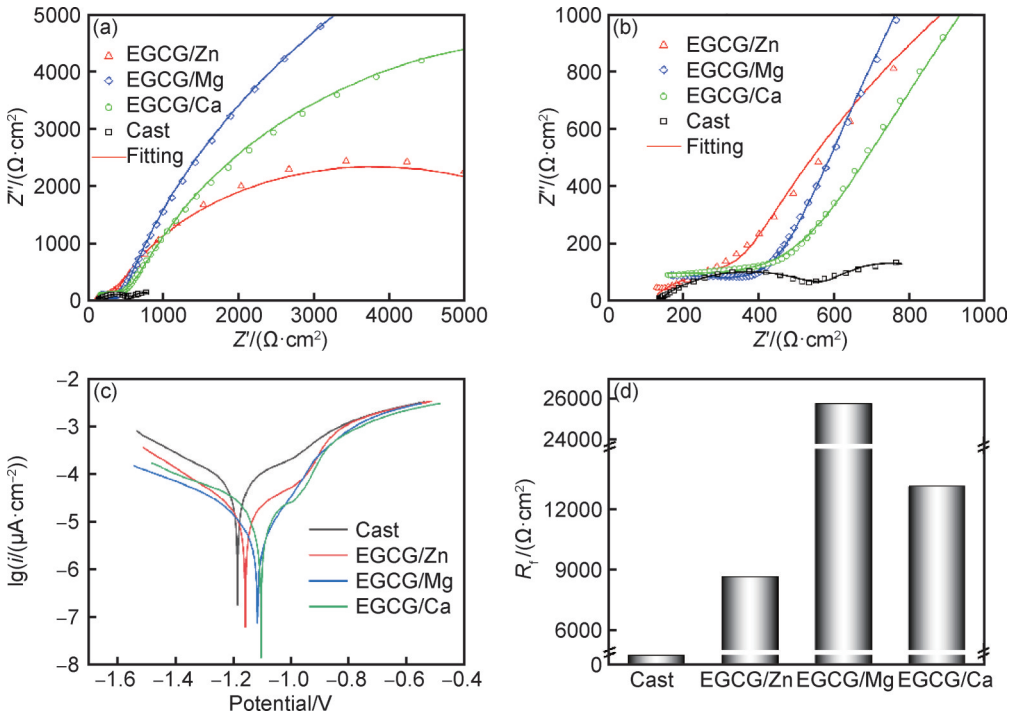


图6　EGCG/Zn、EGCG/Mg和EGCG/Ca的电化学实验结果

(a)，(b)EGCG/Zn、EGCG/Mg和EGCG/Ca的EIS结果；(c)EGCG/Zn、EGCG/Mg和EGCG/Ca的动电位极化曲线；(d)EGCG/Zn、EGCG/Mg和EGCG/Ca的拟合膜层电阻R_f

Fig.6　Electrochemical experimental results of EGCG/Zn, EGCG/Mg, and EGCG/Ca

(a), (b) EIS results of EGCG/Zn, EGCG/Mg, and EGCG/Ca; (c) dynamic polarization curves of EGCG/Zn, EGCG/Mg, and EGCG/Ca; (d) fitted film resistance R_f of EGCG/Zn, EGCG/Mg, and EGCG/Ca

表 3 根据极化曲线计算的SBF中不同样品的E_{corr}、I_{corr}和V_{corr}

Table 3 E_{corr}, I_{corr}, V_{corr} for different samples in SBF calculated from polarization curves

Sample	E_{corr}/mV	I_{corr}/(μA·cm^{-2})	V_{corr}/(mm·a^{-1})
Cast	−1.186±0.015	18.08±3.0	0.300±0.10
EGCG/Zn	−1.136±0.056	4.37±0.04	0.072±0.01
EGCG/Mg	−1.179±0.069	2.10±0.56	0.034±0.01
EGCG/Ca	−1.105±0.044	4.20±0.11	0.069±0.02

性提供重要信息。生物材料的仿生矿化经常用于评估其体外骨形成活性，这是通过将生物材料浸入37 ℃的SBF溶液中以监测其表面磷灰石的形成来实现的。浸泡在SBF中，更短时间内在表面上形成磷灰石的材料能在更短时间内与活骨结合，通过磷灰石形成速度和数量可以间接反映出材料生物活性的高低。将3种涂层浸泡在37 ℃的SBF溶液中7天，以评估其降解行为和体外矿化能力，结果如图7所示。涂层裂纹明显变窄，主要原因为制备过程中因干燥收缩而产生的裂纹在长时间浸泡后吸水溶胀，从而导致裂缝变小。另一方面，因为水分子和氯离子渗透到膜中，以及涂层中金属离子的释放，导致在涂层表面形成腐蚀产物并沉积于裂纹当中。2种原因均说明了EGCG涂层具备良好耐腐蚀性能。EGCG/Zn经过浸泡后，在表面形成较多的颗粒状，为磷酸钙沉积。与此同时，表面上开始形成花椰菜状的羟基磷灰石，说明EGCG/Zn涂层具备一定的矿化能力。而观测EGCG/Mg表面形成情况，涂层仍存在一定的开裂，表面的磷酸钙颗粒明显较少，而在高倍下观察到仅有少数区域被羟基磷灰石所覆盖，矿化能力欠佳。EGCG/Ca涂层的表面已完全被花椰菜状羟基磷灰石铺满，表明在浸泡初期，具有更快的磷灰石形成速度。综合结果表明，3种不同离子掺杂的EGCG涂层具有一定的矿化能力，而EGCG/Ca涂层可有效促进羟基磷灰石的形成。图8为样品在模拟体液中浸泡7天的XRD图像。结合XRD结果，可知EGCG/Ca在浸泡过后表面明显生成了大量的磷酸钙。由此说明，在纯锌基体表面形成的EGCG/Ca涂层具有快速高效的仿生HAp形成能力，这可能是由于其表面结构适合聚集Ca^{2+}，并有望在体内骨修复方面表现出优异的生物活性。

为验证表面改性后是否有效抑制早期金属离子的释放，将样品浸泡在PBS溶液中3天，通过ICP-MS分析溶液中的锌离子浓度，结果如图9所示。图9结果表明3种不同掺入离子制备的涂层均有效抑制了锌离子的释放。相较于改性前的纯锌样品，EGCG涂层有效减少了Zn^{2+}的释放，离子浓度仅为改性前的一半。主要原因可能有两方面：(1)致密的EGCG涂层

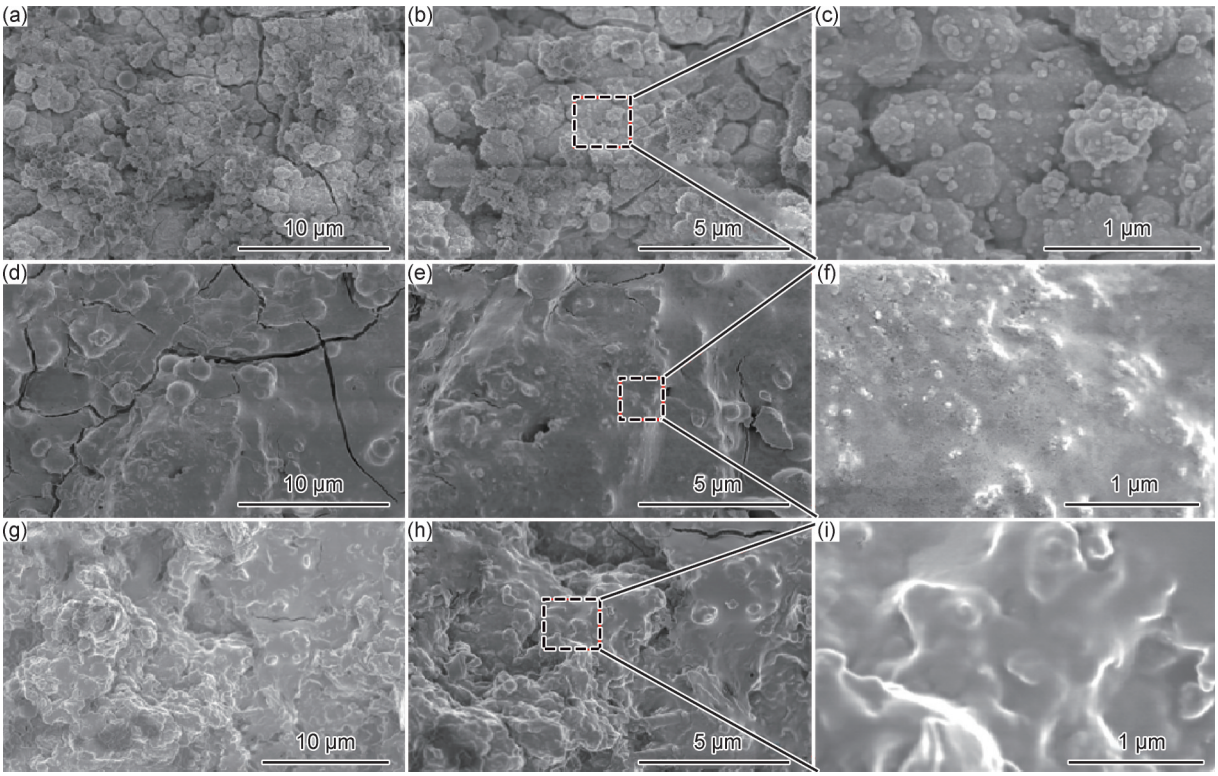


图7 EGCG/Zn(a)～(c)、EGCG/Mg(d)～(f)和EGCG/Ca(g)～(i)样品在SBF溶液中浸泡7天的体外矿化表面形貌SEM结果

Fig.7 SEM results of *in vitro* mineralization of EGCG/Zn(a)-(c), EGCG/Mg(d)-(f), and EGCG/Ca(g)-(i) samples after 7 days of immersion in SBF solution

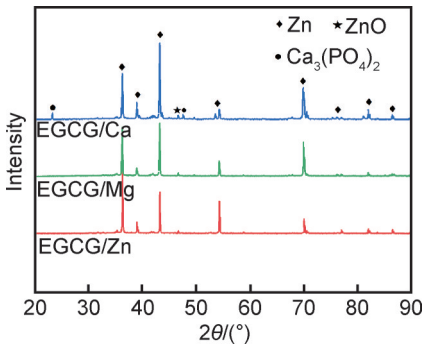


图 8　样品在模拟体液中浸泡 7 天的 XRD 图像

Fig.8　XRD images of samples immersion in SBF for 7 days

阻碍了溶液中具有侵蚀性的离子接触基体表面而发生的腐蚀行为，厚且致密的 EGCG 涂层有助于隔绝基体与外界溶液的接触；(2)基体在早期浸泡过程中发生的离子释放需通过涂层，该过程易与 EGCG 进一步发生络合反应，从而减少离子向外界环境排出。2 种结果均导致外界环境中 Zn^{2+} 浓度的有效降低，有效避免了离子浓度过高而导致细胞毒性等问题。在实际工程应用中，涂层需在前期有效保护基体并抑制离子释放避免细胞毒性，而在后期开始失效让基体发生降解而不阻碍组织愈合。因此若需实际应用于体内或临床实验，仍需对金属离子浓度进行长期检测。

细胞相容性是植入物的重要生物学特性。根据公式 $W=(OD_{sample}/OD_{control})\times100\%$ 计算细胞的相对

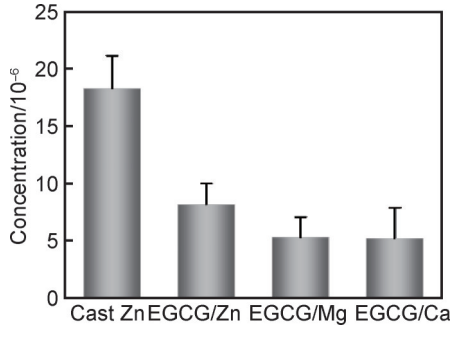


图 9　EGCG/Zn、EGCG/Mg 和 EGCG/Ca 在 PBS 溶液中浸泡 3 天的离子浓度变化

Fig.9　Changes in ionic concentration of EGCG/Zn, EGCG/Mg, and EGCG/Ca immersed in PBS solution for 3 days

增殖率，其中 OD_{sample} 为实验孔的吸光度值，$OD_{control}$ 为对照孔的吸光度值。图 10 为纯 Zn、EGCG/Zn、EGCG/Mg 和 EGCG/Ca 与 MC3T3-E1 细胞共培养 1、3、5 天后的细胞相对增殖率结果。在整个培养过程中，表面改性后的细胞相对增殖率都高于纯锌，表明 3 种不同掺杂离子的 EGCG 涂层都能够促进成骨细胞的黏附和增殖。

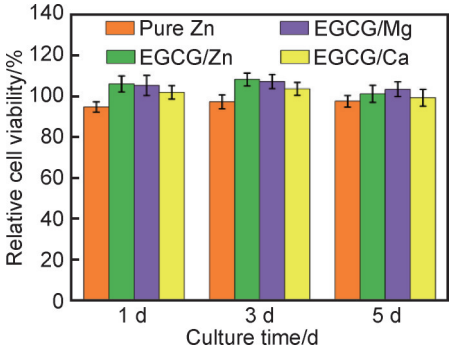


图 10　样品与 MC3T3-E1 细胞共培养 1、3、5 天后的相对增殖率

Fig.10　Relative proliferation rate of samples co-cultured with MC3T3-E1 cells for 1, 3, 5 days

2.4　抗菌性能

为了表征表面改性前后的抗菌性能，将样品分别与大肠杆菌共培养 24 h 进行菌落计数并根据公式 $R=(N_0-N_t)/N_0\times100\%$ 计算抗菌率，其中 N_0、N_t 分别为对照样品和实验样品表面平均存活的细菌数。图 11 为改性前后样品分别与大肠杆菌共培养 24 h 的细菌形貌图像。图 12 为样品与大肠杆菌共培养 24 h 的抗菌率结果。从结果可以看出，空白对照组的菌落最多，纯锌基体本身也具备一定的抗菌性。表面改性后，菌落明显减少，甚至在 EGCG/Mg 组中未发现菌落。总体而言，3 种涂层均发挥出优越的抗菌性能，抗菌率接近 100%。与空白对照组相比，未改性前的纯锌基体仍然具备一定的抗菌作用，且与其存在形式密切相关。多项研究表明，当 Zn 以离子形式存在时，其抑菌效果与浓度和接触时间有关[36]。据报道，锌的抗菌途径主要包括高浓度锌离子的释放和/或大量活性

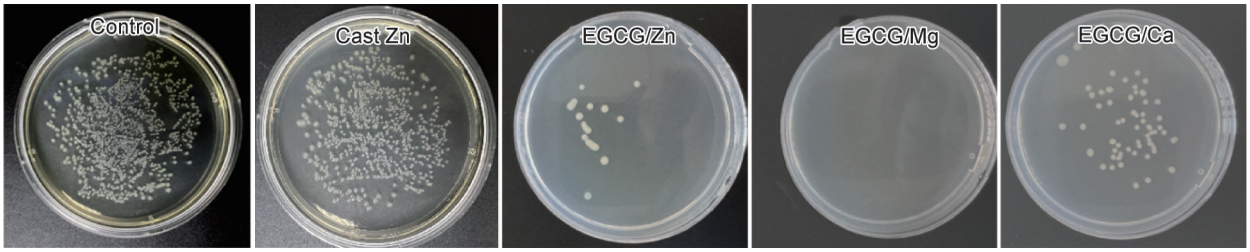


图 11　样品与大肠杆菌共培养 24 h 后的菌落计数

Fig.11　Colony counts of sample co-cultured with *E. coli* for 24 h

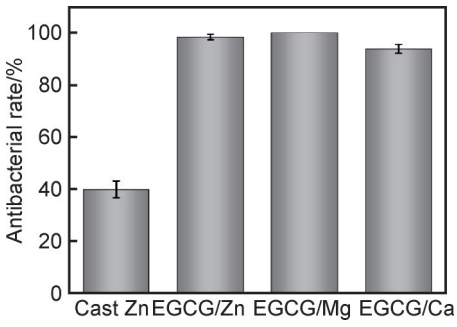


图 12 改性前后的抗菌率

Fig.12 Antibacterial rate of sample before and after modification

氧(ROS)的产生[37]。因此本研究的纯锌仍存在一定的抗菌性。表面改性后,EGCG涂层有效地抑制了锌离子的释放,使得细菌环境中的锌离子浓度大大降低,无法通过金属离子和金属纳米颗粒诱导细胞膜破裂。在结果中可知改性后的样品具备优越的抗菌性,说明EGCG涂层发挥了抗菌作用。研究表明,EGCG可结合并破坏革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌细胞质膜的脂质区,从而导致细菌生长抑制和死亡[38]。对于大肠杆菌,EGCG的杀菌作用归因于膜扰动,在致死浓度下大肠杆菌的细胞膜会出现破坏性的开口和大量具有皱纹表面的不规则杆形态[39]。本研究结果表明,EGCG/Zn和EGCG/Mg涂层均具备优越的抗菌效果,而EGCG/Ca涂层抗菌效果略微下降,原因是Ca^{2+}被证明可以促进细胞的转化和生长,并减轻了EGCG对大肠杆菌微观结构的破坏作用[40]。

3 结论

(1)成功在表面制备出不同掺杂离子的EGCG涂层,改性后的样品有效提高基体表面亲水性,EGCG/Mg有利于形成较致密的EGCG涂层,但仍存在干燥收缩产生的裂纹。

(2)EGCG涂层均表现出了优越的耐腐蚀性能,改性后的膜层电阻提高了近1个数量级,显著阻碍基体早期发生降解。当掺入Mg^{2+}时,降解速率可低至(0.034±0.01) $mm\cdot a^{-1}$),满足可降解骨植入物的早期降解需求。此外,与此同时,EGCG/Ca涂层具备良好的矿化能力,有望在体内骨修复方面表现出优异的生物活性。

(3)复合涂层具有优越抗菌性能,抗菌率接近100%。此外,EGCG涂层有效抑制早期锌离子的释放,避免了早期离子浓度过高而引发的细胞毒性。在细胞实验中表现出良好的细胞相容性。该研究表现了Zn-EGCG复合材料良好的降解性能和成骨性能,为可生物降解植入物的表面改性及EGCG实际应用提供了一种有潜在应用前景的方法。

参考文献

[1] SCHUMANN P, LINDHORST D, WAGNER M E H, et al. Perspectives on resorbable osteosynthesis materials in craniomaxillofacial surgery[J]. Pathobiology, 2013, 80(4): 211-217.

[2] LIU Y, ZHENG Y F, CHEN X H, et al. Fundamental theory of biodegradable metals: definition, criteria, and design[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(18): 1805402.

[3] 郑玉峰, 吴远浩. 处在变革中的医用金属材料[J]. 金属学报, 2017, 53(3): 257-297.
ZHENG Y F, WU Y H. Revolutionizing metallic biomaterials[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2017, 53(3): 257-297.

[4] LI G N, YANG H T, ZHENG Y F, et al. Challenges in the use of zinc and its alloys as biodegradable metals: perspective from biomechanical compatibility[J]. Acta Biomaterialia, 2019, 97: 23-45.

[5] VENEZUELA J, DARGUSCH M S. The influence of alloying and fabrication techniques on the mechanical properties, biodegradability and biocompatibility of zinc: a comprehensive review[J]. Acta Biomaterialia, 2019, 87: 1-40.

[6] KABIR H, MUNIR K, WEN C E, et al. Recent research and progress of biodegradable zinc alloys and composites for biomedical applications: biomechanical and biocorrosion perspectives[J]. Bioactive Materials, 2021, 6(3): 836-879.

[7] YUAN W, XIA D, WU S, et al. A review on current research status of the surface modification of Zn-based biodegradable metals[J]. Bioactive Materials, 2022, 7: 192-216.

[8] BOWEN P K, SHEARIER E R, ZHAO S, et al. Biodegradable metals for cardiovascular stents: from clinical concerns to recent Zn-alloys[J]. Advanced Healthcare Materials, 2016, 5(10): 1121-1140.

[9] YAMAGUCHI M, WEITZMANN M N. Zinc stimulates osteoblastogenesis and suppresses osteoclastogenesis by antagonizing NF-κB activation[J]. Molecular and Cellular Biochemistry, 2011, 355(1): 179-186.

[10] SU Y C, COCKERILL I, WANG Y D, et al. Zinc-based biomaterials for regeneration and therapy[J]. Trends in Biotechnology, 2019, 37(4): 428-441.

[11] DRELICH A J, ZHAO S, GUILLORY R J, et al. Long-term surveillance of zinc implant in murine artery: surprisingly steady biocorrosion rate[J]. Acta Biomaterialia, 2017, 58: 539-549.

[12] YANG H T, JIA B, ZHANG Z C, et al. Alloying design of biodegradable zinc as promising bone implants for load-bearing applications[J]. Nature Communications, 2020, 11: 401.

[13] YIN Z Z, QI W C, ZENG R C, et al. Advances in coatings on biodegradable magnesium alloys[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2020, 8(1): 42-65.

[14] WU W W, WANG Z Y, ZANG S T, et al. Research progress on surface treatments of biodegradable Mg alloys: a review[J]. ACS Omega, 2020, 5(2): 941-947.

[15] SHENG Y Y, ZHOU H Y, LI Z B, et al. Improved blood compatibility and cyto-compatibility of Zn-1Mg *via* plasma electrolytic oxidation[J]. Materialia, 2019, 5: 100244.

[16] SU Y C, WANG K, GAO J L, et al. Enhanced cytocompatibility and antibacterial property of zinc phosphate coating on biodegrad-

able zinc materials[J].Acta Biomaterialia,2019,98:174-185.
[17] YUAN W,XIA D D,ZHENG Y F,et al.Controllable biodegradation and enhanced osseointegration of ZrO_2-nanofilm coated Zn-Li alloy:*in vitro* and *in vivo* studies[J].Acta Biomaterialia,2020,105:290-303.
[18] ZHONG C,ZHU H R,SHENG Y Y,et al.Biocompatibility and osteogenic potential of choline phosphate chitosan-coated biodegradable Zn_1Mg[J].Acta Biomaterialia,2024,175:395-410.
[19] CHEN X B,CHONG K,ABBOTT T B,et al.Biocompatible strontium-phosphate and manganese-phosphate conversion coatings for magnesium and its alloys[M]//Surface Modification of Magnesium and its Alloys for Biomedical Applications.Amsterdam:Elsevier,2015:407-432.
[20] NIGERIA L U,OKI M,ADEDIRAN A A,et al.Improvement in corrosion resistance of aluminium alloy by permanganate-based conversion coating[J].Journal of Physical Science,2018,29(2):13-24.
[21] JAYARAJ J,AMRUTH RAJ S,SRINIVASAN A,et al.Composite magnesium phosphate coatings for improved corrosion resistance of magnesium AZ31 alloy[J].Corrosion Science,2016,113:104-115.
[22] LIU B B,YAN W D.Lipophilization of EGCG and effects on antioxidant activities[J].Food Chemistry,2019,272:663-669.
[23] PEAIRS A,DAI R J,GAN L,et al.Epigallocatechin-3-gallate (EGCG) attenuates inflammation in MRL/lpr mouse mesangial cells[J].Cellular & Molecular Immunology,2010,7(2):123-132.
[24] CHU C Y,DENG J,MAN Y,et al.Green tea extracts epigallocatechin-3-gallate for different treatments[J].BioMed Research International,2017,2017:5615647.
[25] RYU J H,MESSERSMITH P B,LEE H.Polydopamine surface chemistry:a decade of discovery[J].ACS Applied Materials & Interfaces,2018,10(9):7523-7540.
[26] ZHANG H,LUO R F,LI W J,et al.Epigallocatechin gallate (EGCG) induced chemical conversion coatings for corrosion protection of biomedical MgZnMn alloys[J].Corrosion Science,2015,94:305-315.
[27] WANG C,ZHANG B,YU S,et al.Incorporation of Mg-phenolic networks as a protective coating for magnesium alloy to enhance corrosion resistance and osteogenesis *in vivo*[J].Journal of Magnesium and Alloys,2023,11(11):4247-4262.
[28] XIE M Y,ZHONG Y C,WANG S Q,et al.EGCG/Zn coating on titanium implants by one-step hydrothermal method for improving anticorrosion,antibacterial and osteogenesis properties[J].Materials Chemistry and Physics,2022,292:126872.
[29] GAN R Y,LI H B,SUI Z Q,et al.Absorption,metabolism,anticancer effect and molecular targets of epigallocatechin gallate (EGCG):an updated review[J].Critical Reviews in Food Science and Nutrition,2018,58(6):924-941.
[30] CUI L Y,HU Y,ZENG R C,et al.New insights into the effect of Tris-HCl and Tris on corrosion of magnesium alloy in presence of bicarbonate,sulfate,hydrogen phosphate and dihydrogen phosphate ions[J].Journal of Materials Science & Technology,2017,33(9):971-986.
[31] GULLEY-STAHL H,HOGAN P A II,SCHMIDT W L,et al.Surface complexation of catechol to metal oxides:an ATR-FTIR,adsorption,and dissolution study[J].Environmental Science & Technology,2010,44(11):4116-4121.
[32] SEVER M J,WILKER J J.Visible absorption spectra of metal-catecholate and metal-tironate complexes[J].Dalton Trans,2004(7):1061-1072.
[33] McDONALD M,MILA I,SCALBERT A.Precipitation of metal ions by plant polyphenols: optimal conditions and origin of precipitation[J].Journal of Agricultural and Food Chemistry,1996,44(2):599-606.
[34] SU B X,LUO L S,WANG B B,et al.Annealed microstructure dependent corrosion behavior of Ti-6Al-3Nb-2Zr-1Mo alloy[J].Journal of Materials Science & Technology,2021,62:234-248.
[35] GUILLORY R J II,BOWEN P K,HOPKINS S P,et al.Corrosion characteristics dictate the long-term inflammatory profile of degradable zinc arterial implants[J].ACS Biomaterials Science & Engineering,2016,2(12):2355-2364.
[36] NING C Y,WANG X L,LI L H,et al.Concentration ranges of antibacterial cations for showing the highest antibacterial efficacy but the least cytotoxicity against mammalian cells:implications for a new antibacterial mechanism[J].Chemical Research in Toxicology,2015,28(9):1815-1822.
[37] PASQUET J,CHEVALIER Y,PELLETIER J,et al.The contribution of zinc ions to the antimicrobial activity of zinc oxide[J].Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects,2014,457:263-274.
[38] LI Y,MIAO Y,YANG L N,et al.Recent advances in the development and antimicrobial applications of metal-phenolic networks[J].Advanced Science,2022,9(27):2202684.
[39] XU F W,LV Y L,ZHONG Y F,et al.Beneficial effects of green tea EGCG on skin wound healing:a comprehensive review[J].Molecules,2021,26(20):6123.
[40] XU Z,LIU X Q,FENG C M,et al.Disinfection properties of the tea polyphenol epigallocatechin gallate in the presence of calcium ions[J].Journal of Water Supply:Research and Technology-Aqua,2021:731-740.

基金项目:暨南大学先进耐磨蚀及功能材料研究院暨高性能金属耐磨材料技术国家地方联合工程研究中心开放基金(JNIWRM2022042);广州市科技计划项目(2025BJ3020);广东省自然科学基金(2023A1515220085,2024A1515011159)
收稿日期:2024-03-20;**录用日期**:2024-05-15
通讯作者:王小健(1979—),男,研究员,博士,研究方向为新型金属材料及先进制造技术研究,联系地址:广东省广州市天河区黄埔大道西601号暨南大学第二理工楼(510632),E-mail:xiaojian.wang@jnu.edu.cn

(本文责编:齐书涵)