

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.07.026

# 天然抗菌剂抗菌机理及在可降解包装材料中的改性应用研究进展

胥秋<sup>1</sup>, 张黎<sup>2</sup>, 高成涛<sup>2</sup>, 李剑<sup>2</sup>, 黄维<sup>3</sup>, 陈劲松<sup>3</sup>, 唐德渊<sup>3</sup>, 宝冬梅<sup>1</sup>, 何声宝<sup>4</sup>

(1. 贵州民族大学化学工程学院, 贵阳 550025; 2. 贵州省材料产业技术研究院, 贵阳 550014;

3. 贵州科泰天兴农业科技有限公司, 贵阳 550005; 4. 国家烟草质量监督检验中心, 郑州 450001)

**摘要:** 针对天然抗菌剂在改性复合材料时缺乏理论指导的问题, 围绕天然抗菌剂的抗菌机理及在不同可降解包装材料中的改性应用进行了系统的总结和分析, 简述了天然抗菌剂的作用机理, 总结了多种天然抗菌剂与不同基材的协同作用, 为天然抗菌剂改性复合材料的工作提供了理论指导。

**关键词:** 天然抗菌剂; 抗菌机理; 可降解; 包装材料; 改性应用

**中图分类号:** TQ317.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)07-0179-07

## Research progress of antibacterial mechanism of natural antibacterial agent and their modification application in degradable packaging materials

XU Qiu<sup>1</sup>, ZHANG Li<sup>2</sup>, GAO Chengtao<sup>2</sup>, LI Jian<sup>2</sup>, HUANG Wei<sup>3</sup>, CHEN Jinsong<sup>3</sup>, TANG Deyuan<sup>3</sup>, BAO Dongmei<sup>1</sup>, HE Shengbao<sup>4</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Guizhou University for Nationalities, Guiyang 550025, China;

2. Guizhou Materials Industry Technology Research Institute, Guiyang 550014, China;

3. Guizhou Ketai Tianxing Agricultural Technology Co., Ltd., Guiyang 550005, China;

4. China National Tobacco Quality Supervision and Test Centre. Henan, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract :** In view of the lack of theoretical guidance in the modification of composite materials by natural antibacterial agents, the antibacterial mechanism of natural antibacterial agents and their modification applications in different degradable packaging materials were systematically summarized and analyzed. The action mechanism of natural antibacterial agents was briefly described, and the synergistic effects of various natural antibacterial agents with different substrates were summarized, which provided theoretical guidance for the work of natural antibacterial agent modified composite materials.

**Keywords :** natural antibacterial agent ; antibacterial mechanism ; degradable ; packaging material ; modification application

抗菌作用机理是指药物、化合物或其他物质通过不同的方式抑制或杀死细菌、真菌、病毒等微生物的能力<sup>[1-3]</sup>。自1928年,英国科学家Alexander Fleming发现青霉素以来,抗菌剂的过度使用和滥用导致细菌耐药性问题越发突出<sup>[4-6]</sup>,因此,相比于有机和无机抗菌剂,天然抗菌剂因能够直接从植物、动物等天然资源中提取,成分天然纯净,不易产生耐药性,对人体无毒副作用等优点越来越受到人们的青睐<sup>[7-9]</sup>,但目前还没有文献对天然抗菌剂的抗菌机理进行总结分析,极

大限制了天然抗菌剂作用理论对实际改性应用的指导。

基材(又称载体)作为抗菌材料的重要组成部分,在承载活性成分的支撑和分散方面起着重要的作用。基材的理化性质会显著影响活性成分的分布和状态,甚至会与活性成分发生协同作用,最终影响抗菌材料的抗菌性能<sup>[10-12]</sup>。受绿色环保意识的影响,以绿色可降解、生物相容性好、无细胞毒性的材料作为基材,天然抗菌剂为改性剂,制备以天然抗菌理论为指导的绿色抗菌食品包装材料一直是包装领域研究的

**基金项目:** 贵州省省级科技计划项目(黔科合成果[2023]一般051,黔科合支撑[2023]一般079,黔科合支撑[2023]一般229,黔科合成果[2023]一般054,黔科合支撑[2022]重点024); 贵州省烟草公司安顺市公司科技项目(2024ASXM08)

**通信作者:** 何声宝, 高级工程师, 研究方向为烟草检验

**收稿日期:** 2024-04-10

**引用格式:** 胥秋, 张黎, 高成涛, 等. 天然抗菌剂抗菌机理及在可降解包装材料中的改性应用研究进展[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(7): 179-185.

XU Qiu, ZHANG Li, GAO Chengtao, et al. Research progress of antibacterial mechanism of natural antibacterial agent and their modification application in degradable packaging materials[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(7): 179-185.

热点,但目前还没有文献对天然抗菌剂合适的选取以实现赋予基材抗菌性的同时改善基材自身缺陷,拓宽基材应用范围研究进行总结分析。

为此,笔者对天然抗菌材料的抗菌机理进行了系统的分析和总结,详细总结了多种天然抗菌材料在不同载体中的改性作用,以期对天然抗菌材料的机理揭示及在改性不同基材复合材料自身缺陷的改性应用和研究提供进一步参考。

### 1 天然抗菌材料的抗菌机理

现已发现的天然抗菌剂抗菌作用机制多样,按照作用形式的不同可分为接触抗菌型、渗透抗菌型和氧化抗菌型<sup>[13-15]</sup>。

#### 1.1 接触抗菌型

接触抗菌型天然抗菌剂是指具有接触抗菌作用并且来源于天然的抗菌剂,这类抗菌剂的作用机制是与细菌或真菌表面接触,破坏其细胞壁或细胞膜,导致胞内物质泄漏,最终导致细菌死亡<sup>[16]</sup>。

一些植物提取物中的活性成分通常具有该类作用机制,如Cui等<sup>[17]</sup>研究了牛至精油(OEO)对耐甲氧西林金黄色葡萄球菌(MRSA)呼吸道代谢、能量代谢等的影响(图1),指出OEO通过与MRSA接触,对细胞膜造成不可逆的损伤,随后与MRSA的DNA形成嵌合体,抑制MRSA中PVL基因的表达,从而使MRSA丧失致病性。同时Lan<sup>[18]</sup>的研究也指出OEO与腐败希瓦氏菌(*S. putrefaciens*)接触时OEO也会通过接触对细胞膜和细胞壁造成明显损伤,导致胞内核酸、蛋白渗漏;并与DNA相互作用,降低*S. putrefaciens*中LDH的活性,最终在多位点协同作用下导致*S. putrefaciens*死亡。由此可见OEO主要抗菌机制为与细菌接触,破坏其细胞膜或细胞壁,使胞内物质暴露后与DNA组发生作用,破坏细菌基因表达,最终导致细菌死亡。

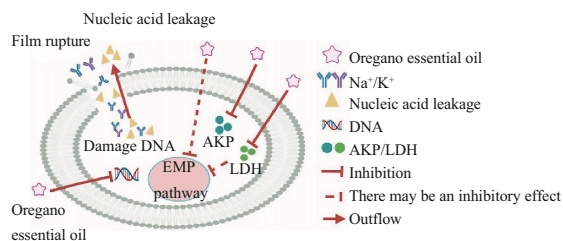


图1 牛至精油对腐败希瓦氏菌可能的抑制机制示意图<sup>[15]</sup>

Fig 1 Schematic diagram of the possible inhibitory mechanism of oregano essential oil on *Shewanella putrefaciens*<sup>[18]</sup>

#### 1.2 渗透抗菌型

渗透抗菌型天然抗菌剂是指具有渗透作用并且来源于天然的抗菌剂。这类抗菌剂能够穿透微生物细胞膜,作用于细胞内部,从而发挥抑制微生物生长的作用<sup>[19]</sup>。

通常某些抗菌肽、细菌素、酵母蛋白酶就属于这类抗菌剂。如Di Somman A等<sup>[20]</sup>利用多种生化和生物物理技术,揭示了抗菌肽Temporin L与大肠杆菌的抗菌作用机制,研究结果指出,抗菌肽Temporin L通过非膜溶解机制穿过细菌外膜

并与特异性靶点GTPase FtsZ结合,通过竞争性抑制机制抑制GTPase活性,阻止细菌增殖,导致长细胞丝形成,最终导致大肠杆菌细胞死亡。Zhuang等<sup>[21]</sup>以葡萄球菌小分子肽(DDDY)为研究对象,铜绿假单胞菌为测试菌种,研究了DDDY对铜绿假单胞菌的抗菌作用机制,研究结果显示,DDDY抑菌机制主要通过影响铜绿假单胞菌膜转运和氨基酸代谢途径相关基因的表达,从而在细胞膜上产生间隙来影响细胞膜正常的生理功能,最终导致铜绿假单胞菌死亡。

#### 1.3 氧化抗菌型

氧化抗菌型天然抗菌剂是指具有氧化作用并且来源于天然的抗菌剂。这类抗菌剂能够通过氧化作用来抑制或杀死细菌、病毒、真菌等微生物<sup>[22]</sup>。

通常多酚、醛、酮类化合物等均具有该类作用机制。如Lin等<sup>[23]</sup>利用高通量转录组测序技术从基因层面揭示了茶多酚(TP)对大肠杆菌O157:H7的作用机制。结果指出TP通过引发氧化应激反应影响细菌的生命代谢过程,从而导致大肠杆菌O157:H7失活。同时,Lan等<sup>[24]</sup>的研究指出,TP与臭氧水通过激活胞内氧化应激效应、破坏*S. putrefaciens*细胞膜完整性和代谢功能干扰细菌生长,对*S. putrefaciens*的生长起到杀灭作用,为水产品的杀菌提供了理论依据,如图2所示。

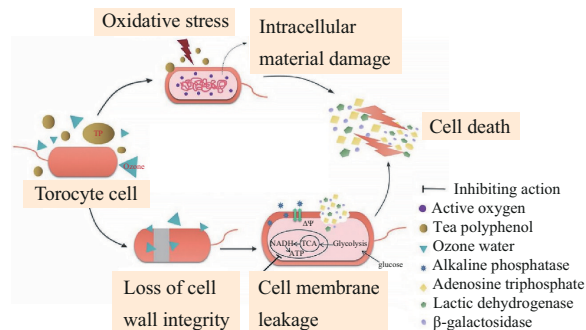


图2 TP+Ozone对腐败希瓦氏菌的杀灭机理模型<sup>[24]</sup>

Fig 2 Model for the mechanism of killing for *S. putrefaciens* by TP+Ozone<sup>[24]</sup>

接触抗菌、渗透抗菌和氧化抗菌是天然抗菌剂常见的抗菌作用机制。但某些接触抗菌型天然抗菌剂不仅作用于病原微生物,还可能对人体内的正常微生物产生抑制作用,导致人体微生态失衡,对人体健康和免疫功能产生一定的影响。渗透抗菌型天然抗菌剂虽然能在不损伤微生物细胞膜的情况下进入细菌内导致细菌死亡,但某些渗透抗菌型天然抗菌剂相较于其它天然抗菌剂具有较强的毒性或过敏性,特别是在高浓度或过敏体质的情况下。而一些氧化抗菌型天然抗菌剂具有较强的腐蚀性或刺激性,如果使用不当可能对皮肤和黏膜造成刺激或损伤。因此,在选择和应用天然抗菌剂时,需综合考虑其优缺点,并遵循适当的使用指导以确保其有效性和安全性。

### 2 天然抗菌剂在不同基材食品包装中的改性应用

目前,将天然抗菌剂与聚乳酸(PLA)、聚乙烯醇(PVA)、淀

粉、纤维素等绿色环保型基材相结合,通过天然抗菌剂与不同基材的相互作用,制备绿色天然抗菌食品包装材料一直是食品包装行业研究的热点。

## 2.1 PLA

PLA因具有可再生、可降解、无毒无味等优点被用于制造不同产品的包装材料,然而,PLA也存在阻隔性差、降解速度慢、热稳定性差和柔韧性差等缺点。为了拓宽PLA薄膜的应用,一些研究工作已经被报道,以提高PLA基复合材料的性能。

为改善PLA材料阻隔性差的缺陷,Zhang等<sup>[25]</sup>以PLA为基材、肉桂醛为抗菌剂,通过包合的方法制备了一种高阻隔和长效抗菌的PLA薄膜。研究表明,肉桂醛的加入,使该膜的氧气和水蒸气阻隔性能分别比纯PLA膜高14.29%和12.38%,且该抗菌膜对大肠杆菌和单核细胞增生李斯特菌的杀菌率为100%,在20 d内杀菌率变化平稳。持续保持了采后水果的质量并满足了消费者的健康要求。同时,针对PLA材料热稳定性差的缺陷,Ardjoum等<sup>[26]</sup>以PLA为基材,麝香精油(TV-EOs)和地中海蜂胶(EEP)为添加剂,制备了TV-EOs/EEP/PLA抗菌膜,研究结果指出,TV-EOs和EEP的掺入诱导了薄膜的塑化作用,提高了薄膜的热稳定性,且EEP与TV-EOs在聚乳酸基质中的结合对大肠杆菌具有协同作用,拓展了PLA材料在食品包装中潜在的应用前景。

尽管PLA是生物可降解的塑料,但在一般环境条件下,PLA的降解速度较慢,这是研究人员面临的难题。对此,Liang等<sup>[27]</sup>以水杨酸苯酯为抗菌剂、醋酸纤维素为增塑剂,采用溶液浇铸法制备了PLA基食品包装薄膜。研究结果表明,水杨酸苯酯的加入使PLA复合膜对大肠杆菌表现出抗菌活性的同时加速了其复合薄膜的降解速率,为开发具有抗菌作用的可降解食品包装材料提供了新思路。PLA柔韧性差的缺陷也是其在实际应用中面临的困境,故Subbuvel等<sup>[28]</sup>以印楝油(NO)、姜黄素为添加剂,开发出基于PLA的抗菌薄膜,结果表明,NO的塑化作用在不影响PLA材料的热稳定性下,降低了复合膜的抗拉强度,提高了PLA复合膜的伸长率,姜黄素的加入阻止了NO增塑后薄膜表面出现气孔,进一步增强了复合膜的韧性,同时,该复合膜对枯草芽孢杆菌、金黄色葡萄球菌和大肠杆菌均具有良好的抗菌性能,为PLA基食品保鲜活性包装材料的应用拓宽了思路。

PLA的吸湿性较高,容易受潮变形,一直是高湿环境中应用上的一个挑战。对此,Radhalakshmi等<sup>[29]</sup>以槟榔叶乙醇提取物(BLEE)为添加剂,开发出基于PLA的金枪鱼活性包装薄膜。研究结果显示,BLEE的加入降低了PLA薄膜的水溶性和透水性,极大的改善了PLA薄膜的耐水性,且BLEE的加入还赋予了该薄膜抗氧化和抗菌特性,使其在实际应用中极大延长了金枪鱼的保质期。

## 2.2 PVA

PVA是一种独特的能被细菌分解的乙烯基聚合物,其良好的生物相容性、可降解性、力学性能、气体阻隔性等得到了

广泛的应用。然而,由于PVA材料的亲水性高、热稳定性差,不利于加工性能,限制了其应用和发展。为了克服这些缺陷,世界各国的研究人员做了大量的工作。

针对PVA热稳定性差的缺陷,Silva等<sup>[30]</sup>以腰果树提取物(CJ)和PVA为原料,开发出一种抗菌抗氧化复合薄膜,研究结果表明,CJ的加入使复合薄膜对金黄色葡萄球菌表现出优异抗菌性的同时使聚合物薄膜的结晶程度降低、熔合焓降低和热稳定性提高,从而改善PVA热稳定性差的缺陷。Xu等<sup>[31]</sup>以PVA为基材,柠檬酸(CA)为交联剂,OEO为抗菌剂,设计的一种抗菌生物包装薄膜显示,加入CA和OEO后,聚合物薄膜的热稳定性得到了较好的改善,并通过改变氢键排列破坏细胞膜蛋白的二级和三级结构,促使蛋白质由 $\alpha$ -螺旋结构变为无规螺旋结构,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌表现出良好的抑菌作用,在鸡肉保鲜中表现出较好的性能,拓宽了PVA材料在保鲜领域的应用前景。

PVA的耐水性较差,在高湿环境下的应用一直是研究者们关心的问题。对此,Cheng等<sup>[32]</sup>将芒果皮提取物(MPE)和PVA共混开发出一种多功能聚合薄膜,结果表明,MPE的加入提高了复合膜的耐水性,同时使聚合薄膜对两种革兰氏阳性和两种革兰氏阴性食源性致病菌均表现出有较强的抑制作用,有望为芒果皮废弃物的高价值利用和多功能PVA薄膜的制备提供新的思路。针对PVA耐水性差的缺陷,Luo等<sup>[33]</sup>也进行了大量研究,研究指出改性茶多酚(TPs)的存在可以增强PVA纳米纤维薄膜的耐水性,并对大肠杆菌(*E. coli*)和金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)的抑菌活性分别达到(82.48% $\pm$ 2.12%)和(86.25% $\pm$ 2.32%),且热处理后纳米纤维薄膜的网状结构更致密,可以使水溶性聚合材料转变为吸水性材料,可以极大的改善PVA基材的耐水性。

上述方法均采用物理方法利用天然抗菌剂对PVA的缺陷进行改善,而Yin等<sup>[34]</sup>以壳聚糖(CS)、甲基丙烯酸甜菜碱磺酸酯(SBMA)和PVA为原料,通过化学接枝共聚法开发出了CS-SBMA/PVA薄膜,研究表明,化学改性CS-SBMA的存在赋予了聚合物薄膜阻止细菌黏附和抑制微生物生物膜形成的能力,并对92.93%的金黄色葡萄球菌和94.87%的大肠杆菌在接触60 min内灭活,为抗菌黏附型抗菌包装材料提供了重要参考。

## 2.3 淀粉

淀粉是一种天然多糖,来源广泛、价格低廉、无毒、可生物降解、耐气、耐油、成膜性能好,可作为食品包装的原料。单组分淀粉基薄膜具有气体阻隔性能,但其抗水蒸气性一般较差,力学强度较差。因此,利用一系列天然大分子(如壳聚糖、槲皮素等)与淀粉混合形成复合膜,改善淀粉基复合膜的固有缺陷具有重要研究意义。

为改善淀粉基薄膜阻隔性差的缺陷,Ali A等<sup>[35]</sup>以玉米淀粉、药用植物(青蒿和百里香)糊化溶液为原料,开发了一种玉米淀粉基抗菌可食性薄膜,研究表明,药用植物增强了膜的几何结构和晶体结构,使其在加工后结构保持不变,显

示出均匀致密的表面结构,当植物提取物浓度为10%时,膜的水蒸气渗透性最低,改善了玉米淀粉膜的阻隔性,为淀粉基食品包装膜的应用提供了借鉴。Chen等<sup>[36]</sup>的研究表明,丁香酚、明胶也可改善淀粉膜的阻隔性,其开发的丁香酚/明胶微球可食用淀粉基包装薄膜与纯淀粉膜相比,复合膜的水蒸气渗透性和抗氧化能力显著提高,且具有良好的抗菌活性,为制备食用抗菌包装材料提供了新的途径。

面对淀粉基食品包装薄膜缺乏抗菌性的问题,一些研究者尝试了一种新的方法,即采用天然抗菌剂对淀粉进行功能化或直接使用具有抗菌能力的淀粉作为原料来制备淀粉基薄膜。这种方法在提高薄膜的抗菌性能的同时,避免了添加外部抗菌剂可能带来的潜在风险和环境负担。如Li等<sup>[37]</sup>以支链淀粉衍生物、藻酸钠为原料,设计合成了一种支链淀粉衍生物/海藻酸钠复合膜,研究结果显示,支链淀粉衍生物骨架上活性氨基的存在使该膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有抗菌活性,同时,海藻酸钠的存在改善了复合膜的力学性能,为将来制备抗菌食品包装薄膜提供重要指导。但该支链淀粉衍生物/藻酸钠复合膜不具备抗氧化能力,限制了其在肉制品或预包装食品中的应用,故Yong等<sup>[38]</sup>通过槲皮素对玉米淀粉进行了功能化,开发出淀粉醛-槲皮素,研究表明,与天然淀粉和淀粉醛相比,淀粉醛-槲皮素共轭物对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、沙门氏菌和单核细胞增生李斯特菌具有更高的还原力,自由基清除活性和抗菌活性。可作为食品工业中的抗氧化剂和抗菌剂,为淀粉基抗菌食品包装薄膜的制备提供了新的借鉴。

相比于传统塑料薄膜,淀粉基食品包装薄膜力学强度等物理性能相对较弱,可能不适用于某些特殊包装需求。对此Gómez-Aldapa等<sup>[39]</sup>以玉米淀粉为基质,芙蓉(HSE)水提取物替代部分蒸馏水,采用流延法制备了一种玉米淀粉基抗菌食品包装薄膜,研究表明,HSE的加入改善了材料的力学性能,HSE通过增加断裂伸长率,使材料更具弹性,改善了淀粉基食品包装薄膜的力学性能,使其作为食品保存性包装材料的可行替代方案。

#### 2.4 纤维素

纤维素是一种由多个葡萄糖分子组成的天然高聚物,它是植物细胞壁的主要成分之一。它存在于几乎所有的植物中,是人类经济生活中重要的原材料之一,但纤维素制备的薄膜存在阻隔性差、力学强度较弱等缺陷,是研究者们不得不面对的重要挑战。

纤维素薄膜的阻隔性能主要体现在对水分的阻隔能力,其对氧气和二氧化碳的阻隔效果相对较弱,同时对液体和其他气体的阻隔能力也受限,这一问题备受诟病。对此You等<sup>[40]</sup>以羧甲基纤维素(CMC)、黑加仑花青素(BCA)、魔芋葡甘露聚糖(KGM)为原料,开发了一种智能食品包装纤维素抗菌膜,研究结果显示,BCA的加入,促进形成分子间氢键相互作用,提高了薄膜的阻隔性能,同时,BCA的加入也使该薄膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有良好的抑菌活性,并在

不同的缓冲液中,该复合膜会呈现出不同的颜色,为活性食品 and 智能食品包装的未来发展提供了借鉴。针对这一问题,Zhang等<sup>[41]</sup>也开发出一种肉桂醛(CIN)乙酰化纤维素涂布液,研究表明,该涂层对水蒸气和氧气的阻隔性有显著改善,尤其是对水的阻水率高达96.4%,且涂层对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌表现出优异的抗菌活性,极大的改善了纤维素薄膜无抗菌性和可能导致食品中水分的损失的缺陷,在高水分食品环保食品包装方面具有很大的潜力。

纤维素基薄膜的力学性能及柔韧性一直备受研究者的关注,如Xia等<sup>[42]</sup>采用一步静电纺丝技术,将壳聚糖包覆在纳米纤维中制得超透明多孔纤维素膜(CMs),研究表明,壳聚糖的加入,使CMs具备优异的机械柔韧性外,还对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌表现出优异的抗菌活性,同时还表现出较好的透光率、孔隙率和溶胀率为基于天然生物资源的伤口敷料材料提供了一种简单、快速、连续的大规模工业设计策略。针对纤维素薄膜力学性能较差的缺陷,Syafiq等<sup>[43]</sup>以糖棕淀粉(SPS)、糖棕纳米晶纤维素(SPNCC)、肉桂精油为原料,溶剂浇筑法为制备方法,开发了一种生物降解纳米纤维复合膜,研究表明,肉桂精油对膜中官能团的相互作用有正向影响,添加肉桂精油后,SPS/SPNCC薄膜的拉伸强度和拉伸弹性模量均有增加,并在抗菌测试中对枯草芽孢杆菌,无油链球菌和大肠杆菌表现出良好的抗菌活性,为活性包装材料的发展提供了借鉴。

也有研究者受天然抗菌淀粉膜的启发,将具有抗菌性的纤维直接制作成膜,如Jin等<sup>[44]</sup>以芦笋渣为原料,采用相转化法提取纤维素,开发出一种含槲皮素的芦笋纤维素膜(Q-AC),研究结果显示,Q-AC膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有良好的抗菌活性,且在不同浓度的纤维素溶液中Q-AC膜呈现出不同的形态结构;这项研究为直接从抗菌植物残渣提取纤维生产抗菌膜提出了可行性的方法。

#### 2.5 海藻酸钠(SA)

SA是指从海藻或细菌中提取的天然多糖,由d-甘露醛酸(M)和海藻醛酸(G)组成<sup>[45]</sup>。海藻酸盐的全球年产量超过5万t<sup>[46]</sup>,是研究最多的薄膜材料之一。然而,SA生物膜的低耐水性和较差的力学性能不符合商业应用的标准要求。除此之外,SA薄膜在满足食品包装的抗氧化和抗菌性能方面也存在挑战。

为了克服SA薄膜抗氧化和抗菌性能差的限制,Bhatia等<sup>[47]</sup>通过将富含乙酰基-11-酮- $\beta$ -乳香酸(AKBA)的果胶与SA结合制备了可以避免氧化变质和微生物攻击的食品活性包装。研究结果表明,AKBA在赋予了SA薄膜对铜绿假单胞菌突出抗菌活性的同时,也对紫外线表现出优异的阻隔能力。对比传统包装系统,开发涂层包装系统也是改善这一缺陷的途径,如Mussagy等<sup>[48]</sup>将利用青素与SA开发了一种涂层包装用于草莓保鲜,研究表明,经该涂层处理后的草莓在室温下比未涂涂层的对照草莓具有更长的保质期、抑制自然微生物增殖和更低的失重率。

针对SA薄膜耐水性差的缺陷,Chen等<sup>[49]</sup>通过将脂肪酸(月桂酸、硬脂酸)与SA结合,指出脂肪酸的浓度和类型显著影响薄膜的防潮性能。含有硬脂酸的SA薄膜比纯SA薄膜表现出更高的疏水特性和优异的防潮性能。且含有月桂酸的薄膜比含有硬脂酸的薄膜表现出更高的断裂伸长率,这些结果为SA的疏水改性指明了方向。在此基础上,Lee等<sup>[50]</sup>将SA和硬脂酸组成的薄膜浸入乳酸钙溶液中,通过钙键合诱导转化,进一步提高了硬脂酸/SA薄膜的疏水性,表现出与传统塑料袋相当的性能。

为提高常规海藻酸钠可食性复合膜的力学性能,Lin等<sup>[51]</sup>将巴西棕榈蜡和抗坏血酸钠与SA结合,制备了一种新型可食性复合膜。研究指出,上述组分不是简单结合,而是产生相互作用力,提高了复合薄膜的稳定性和力学性能。此外,海藻酸钠-巴西棕榈蜡膜对鲜切苹果的保鲜效果更好。与其他复合膜相比,涂有该复合膜的鲜切苹果的色泽和硬度得到更好的保持。与此同时,Zheng等<sup>[52]</sup>将羧甲基淀粉(CMS)和 $\kappa$ -角叉菜胶( $\kappa$ -C)与SA结合,以期改善SA薄膜的力学性能,研究指出, $\kappa$ -C与CMS和SA有很强的相互作用,添加 $\kappa$ -C可显著提高SA薄膜的力学性能,当CMS/SA/ $\kappa$ -c的比值为2:0.5:1.5时,薄膜具有最佳的力学性能和黏附性能。

## 2.6 聚己内酯(PCL)

PCL是一种聚酯类塑料,也被称为聚己二酸内酯。它是一种多用途的可降解合成聚合物,因具有较好的生物降解性、可加工性、良好的可拉伸性和耐热性等而被广泛应用于医疗保健、生物降解塑料、包装、纺织品和3D打印等领域<sup>[53-55]</sup>;但PCL生物降解性相对较慢、力学强度相对较差、不具备抗菌性等缺陷一直困扰着PCL的实际应用<sup>[56-57]</sup>。

为了改善PCL降解能力相对较慢的缺陷,San等<sup>[58]</sup>通过将单宁酸(TA)作为交联剂引入PCL中,开发了一种在中性和碱性溶液中表现出加速降解并在90 d内出现明显的降解但是力学性能不变的PCL-co-TA复合材料,此外,PCL-co-TA复合材料表现出可控的药物释放能力,为设计具有按需降解行为的可降解植入材料提供了一种可借鉴的途径。同时,Maraju等<sup>[59]</sup>用溶菌酶对PCL薄膜和电纺纤维进行表面处理,赋予了PCL抗菌性能并改善了其降解性,研究表明,溶菌酶的处理使PCL薄膜的降解速度加快的同时对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌表现出很高的抗菌功效。这项研究为影响静电纺丝表面处理生物聚合物降解的因素提供了有价值的见解,并提供了一种加速生物材料降解的简单策略。

将生物活性分子添加到PCL中是赋予PCL抗菌性和改善其细胞黏附性的有效手段。如Sun等<sup>[60]</sup>利用纤维素(CL)、胶原蛋白(CUR)和PCL混合溶液制得了具有良好细胞黏附能力和抗菌性的PCL-CL-CUR纤维,研究表明,该纤维非常适合实现皮肤组织的完全再生,且不会导致细胞活力的显著损失,很有希望用作抗菌敷料。Gao等<sup>[61]</sup>也利用猪脱细胞真皮基质(PADM)和 $\epsilon$ -聚赖氨酸( $\epsilon$ -PL)对PCL的细胞黏附性进行改善,采用静电纺丝技术开发了一种 $\epsilon$ -PL-PADM/PCL纤

维支架,体内模型表明,该支架优异的细胞相容性,可促进细胞黏附与细胞增殖。

Mohamadinooripoor等<sup>[62]</sup>针对PCL力学强度相对较差的问题,采用蜂胶乙醇提取物(PEE)为添加剂,制备了一种PCAL/PPE电纺纤维纱线,经过组织病理学研究表明,该缝合具有良好的力学性能并在大鼠体内表现出良好的生物相容性和抗菌性。同时,Wang等<sup>[63]</sup>利用石榴皮提取物与PCL复合,也制得了可以满足伤口敷料力学性能要求的电纺纳米纤维膜,报道称,添加石榴皮提取物的PCL电纺纳米纤维膜同时表现出显著的抗氧化性能和抗菌活性,是一种合适且有前途的生物医学材料

## 2.7 聚羟基脂肪酸酯(PHA)

PHA是一类由许多羟基脂肪酸单元组成的生物合成聚合物。PHA具有良好的生物降解性和生物相容性,因此被广泛用于生物医学领域、包装材料、环境保护等方面;但PHA存在的热稳定性差、力学性能差、热变形温度低等问题,同样限制着PHA在实际中的应用<sup>[64-66]</sup>。

对此,Mirpoor等<sup>[67]</sup>利用根皮素对PHA进行功能化,使PHA的力学强度得到了增强,此外,由于根皮素的存在,功能化后的PHA表现出显著的抗氧化活性并减少了食源性病原体(单核细胞增生李斯特菌ATCC)的生长。此外,Ferri等<sup>[68]</sup>以单宁酸作为多功能添加剂,也改善了PHA的力学性能[拉伸弹性模量(900~1 030 MPa)和拉伸强度(20 MPa)],且比色法检测氨蒸气表明,该PHA/单宁薄膜还能用作食品腐败的智能指示剂,为PHA取代石油基智能食品包装应用提供了一种新策略。

在上述七种基材中,其分别通过与不同天然抗菌剂相结合,不仅赋予了基材优异的抗菌性能,还根据天然抗菌剂的性质改善了基材的自身缺陷,拓宽了不同基材抗菌复合材料的应用领域,为新型天然绿色环保抗菌食品包装材料的开发提供了新的借鉴,因此,在利用天然抗菌剂改性可降解包装材料时需根据抗菌剂的机理及基材的性质进行选取。

## 3 结语

通过对不同天然抗菌剂抗菌作用机制系统的总结和分析,天然抗菌剂的作用机制可以被分为接触抗菌型、渗透抗菌型和氧化抗菌型,为天然抗菌剂针对不同应用场景、不同基材自身的特性提供了抗菌理论指导。针对不同的基材,通过选取合适的天然抗菌剂,可以在赋予基材抗菌性的同时改善其自身的缺陷,拓宽其实际应用领域。未来,可以通过对不同基材选取特异性天然抗菌剂开发新型天然抗菌复合材料,并利用多种抗菌作用机制理论对新研发的天然抗菌复合材料的抗菌机理进行揭示,并进一步探究其与基材的协同作用机理,满足人们对新型天然复合抗菌复合材料机理揭示的理论需求。

## 参考文献

- [1] 张红娟.新型抗感染药物的发现及其分子机制研究[D].北京:北京协和医学院,2019.

- ZHANG Hongjuan, Discovery of novel anti-infectiva drugs and the research of their molecular mechanism[D]. Beijing: Peking Union Medical College, 2019.
- [2] 杨江流,等. 动物医学进展, 2022, 43(9):114–118.
- YANG jiangliu, et al. Progress in Veterinary Medicine, 2022, 43(9): 114–118.
- [3] HUANG C, et al. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 645:933–942.
- [4] TÜRKYILMAZ O. Applied Microbiology and Biotechnology, 2024, 108(1):1–14.
- [5] AMMAR A M, et al. Antibiotics, 2021. DOI: 10.3390/antibiotics10111342.
- [6] TENG J, et al. Biomedicine & Pharmacotherapy, 2023. DOI: 10.1016/j.biopha.2023.115564.
- [7] 李灿,等. 食品安全导刊, 2021(31):145–149.
- LI Can, et al. China Food Safety Magazine, 2021(31):145–149.
- [8] 赵思琪,等. 肉类研究, 2022, 36(4):48–56.
- ZHAO Siqi, et al. Meat Research, 2022, 36(4):48–56.
- [9] FRANCO C M. Antibiotics, 2020, 9(5):217–225.
- [10] 李涛,等. 市政技术, 2024, 42(2):207–213.
- LI Tao, et al. Journal of Municipal Technology, 2024, 42(2): 207–213.
- [11] SHAHZADI P, et al. Scientific Reports, 2024, 14(1):578–586.
- [12] 李慧芬,等. 中国土壤与肥料, 2023(7):213–222.
- LI Huifen, et al. Soil and Fertilizer Sciences in China, 2023(7): 213–222.
- [13] KORANY A M. Food Control, 2024. DOI: 10.1016/j. food-cont.2024.110385.
- [14] HE F, et al. Industrial Crops and Products, 2020. DOI:10.1016/j. indcrop.2020.112552.
- [15] ESPECHE J C, et al. Peptide Science, 2024. DOI: 10.1002/ pep2.24305.
- [16] WANG L, et al. Foods, 2024, 13(2):244–257.
- [17] CUI H, et al. Industrial Crops and Products, 2019. DOI:10.1016/j. indcrop.2019.111498.
- [18] LAN W, et al. Journal of Food Safety, 2022. DOI: 10.1111/ jfs.12952.
- [19] LEUS I V, et al. Antimicrobial Agents and Chemotherapy, 2023. DOI: 10.1128/aac.01377-22.
- [20] DI SOMMAN A, et al. Biochimica et Biophysica Acta (BBA)- General Subjects, 2020. DOI:10.1016/j.bbagen. 2020.129606.
- [21] ZHUANG S, et al. Food Chemistry: X, 2022. DOI: 10.1016/j. fochx.2022.100229.
- [22] POLITEO O, et al. Foods, 2024, 13(5):695–718.
- [23] LIN Y, et al. Food Science and Human Wellness, 2024, 13(2): 736–747.
- [24] LAN W, et al. International Journal of Food Science & Technology, 2022, 57(11):7 423–7 433.
- [25] ZHANG L, et al. International Journal of Biological Macromol- ecules, 2020, 164:4 547–4 555.
- [26] ARDJOUN N, et al. International Journal of Biological Macro- molecules, 2021, 185:535–542.
- [27] LIANG L. et al. International Journal of Biological Macromol- ecules, 2022, 211:85–93.
- [28] SUBBUVEL M, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2022. DOI:10.1002/app.51891.
- [29] RADHALAKSHMI V, et al. International Journal of Biological Macromolecules, 2023. DOI:10.1016/j.ijbiom-ac.2023.125751.
- [30] SILVA I D L, et al. Journal of Food Processing and Preservation, 2022. DOI:10.1111/jfpp.16831.
- [31] XU L, et al. Food Packaging and Shelf Life, 2023. DOI: 10.1016/ j.fpsl.2023.101125.
- [32] CHENG J, et al. Journal of Food Processing and Preservation, 2022. DOI:10.1111/jfpp.16206.
- [33] LUO J, et al. Coatings, 2020, 10(1):49–58.
- [34] YIN M, et al. International Journal of Biological Macromolecules, 2024. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2024.1294-65.
- [35] ALI A, et al. Frontiers in Nutrition, 2023. DOI: 10.3389/ fnut.2022.1066337.
- [36] CHEN Y, et al. New Journal of Chemistry, 2023, 47(9):4 228– 4 238.
- [37] LI S, et al. Materials Science and Engineering: C, 2020. DOI: 10.1016/j.msec.2020.110721.
- [38] YONG H, et al. International Journal Of Biological Macromol- ecules, 2020, 156(9):462–470.
- [39] GÓMEZ-ALDAPA C A, et al. Starch-Stärke, 2021. DOI:10.1002/ star.202000096.
- [40] YOU P, et al. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 204(7):386–396.
- [41] ZHANG J, et al. Cellulose, 2021, 28(6):4 371–4 384.
- [42] XIA J, et al. ACS applied materials & interfaces, 2020, 12(21): 24 370–24 379.
- [43] SYAFIQ R, et al. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 11:144–157.
- [44] JIN T, et al. Food Science and Human Wellness, 2021, 10(2): 251–257.
- [45] SATRIAJI K P, et al. Food packaging and shelf life, 2020. DOI: 10.1016/j.fpsl.2020.100510.
- [46] CHENG M, et al. International Journal Of Biological Macromol- ecules, 2019, 141(11):259–267.
- [47] BHATIA S, et al. International Journal of Biological Macromol- ecules, 2024. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2-024.129698.
- [48] MUSSAGY C U, et al. Materials Today Chemistry, 2023. DOI: 10.1016/j.mtchem.2023.101721..
- [49] CHEN H, et al. LWT, 2022. DOI: 10.1016/j.lwt.2022.113221.
- [50] LEE W S, et al. Journal of Industrial and Engineering Chemistry,

2024. DOI:10.1016/j.jiec.2024.04.009.
- [51] LIN X, et al. *Molecules*, 2023, 28(1):367–381.
- [52] ZHENG B D, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.125427.
- [53] EVLASHIN S, et al. *Materials*, 2019. DOI: 10.3390/ma12182991.
- [54] GEOGHEGAN N, et al. *Biomaterials Science*, 2023, 11(9):3 077–3 091.
- [55] DIEDKOVA K, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(11):14 033–14 047.
- [56] ALEXEEV D, et al. *Materials Today Communications*, 2020. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2020.101211.
- [57] LU H, et al. *International Journal of Concrete Structures and Materials*, 2022, 16(1):24–35.
- [58] SAN M E, et al. *Fibers and Polymers*, 2022, 23(11):3 002–3 011.
- [59] MAROJU P A, et al. *Macromolecular Bioscience*, 2023. DOI: 10.1002/mabi.202300296.
- [60] SUN Y, et al. *European Polymer Journal*, 2023. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2023.112419.
- [61] GAO X, et al. *Fibers and Polymers*, 2023, 24(2):589–601.
- [62] MOHAMADINOORIPOOR R, et al. *Fibers and Polymers*, 2023, 24(8):2 641–2 651.
- [63] WANG Y, et al. *ACS omega*, 2023, 8(23):20 323–20 331.
- [64] PRAMANIK N. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2023. DOI: 10.1016/j.scp.2023.101041.
- [65] KANBE M T, et al. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2024, 18(1):322–339.
- [66] LIU S, et al. *Bioresource Technology*, 2024. DOI: 10.1016/j.biortech.2023.130204.
- [67] MIRPOOR S F, et al. *International Journal of Molecular Sciences*, 2023. DOI: 10.3390/ijms241411628.
- [68] FERRI M, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(23):28 594–28 605.
- 
- (上接第 166 页)
- [8] 高顺,郭正虹. PC/ABS 合金的气相/凝聚相协同阻燃作用[J]. 浙江大学学报(工学版), 2020, 54(12):2 321–2 328.
- GAO Shun, GUO Zhenghong. Synergistic flame retardancy of gas phase and condensed phase of PC/ABS alloy[J]. *Journal of Zhejiang University(Engineering Science)*, 2020, 54(12):2 321–2 328.
- [9] 宋英豪,薛宝霞,彭云,等. CMSs/APP 对 PET 阻燃性能的影响[J]. 材料导报, 2018, 32(22):3 961–3 966.
- SONG Yinghao, XUE Baoxia, PENG Yun, et al. Effect of CMSs/APP on the flame retardant properties of PET[J]. *Materials Reports*, 2018, 32(22):3 961–3 966.
- [10] 薛宝霞,牛梅,李京京,等. MWNTs/CMSs/PET 阻燃材料的结构及阻燃机理[J]. 材料研究学报, 2016, 30(8):581–588.
- XUE Baoxia, NIU Mei, LI Jingjing, et al. Structure and flame retardant property of composite materials MWNTs/CMSs/PET[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2016, 30(8):581–588.
- [11] 李湘,胡彩玲. 碳微球/勃姆石/PP 复合材料的制备及性能分析[J]. 塑料, 2023, 52(4):37–40, 86.
- LI Xiang, HU Cailing. Preparation and property analysis of CMS/BM/H-PP composite[J]. *Plastics*, 2023, 52(4):37–40, 86.
- [12] 李湘,方松刚. 碳微球对聚磷酸铵/三聚氰胺氰尿酸盐/聚丙烯复合材料性能的影响[J]. 石油化工, 2022, 51(11):1 300–1 305.
- LI Xiang, FANG Songgang. Effect of carbon microspheres on the properties of ammonium polyphosphate/melamine[J]. *Petrochemical Technology*, 2022, 51(11):1 300–1 305.
- [13] 刘小忠,刘海路,李湘. CMS/ADP/R-PET 复合材料的制备及阻燃、力学性能分析[J]. 塑料工业, 2023, 51(6):63–68.
- LIU Xiaozhong, LIU Hailu, LI Xiang. Preparation and flame retardation and mechanical analysis of CMS/ADP/R-PET composites[J]. *China Plastics Industry*, 2023, 51(6):63–68.
- [14] 宋海明,冉奋,范会利,等. 原位水热合成 CMS/MnO<sub>2</sub> 纳米复合材料及其电化学性能研究[J]. 功能材料, 2015, 46(2):2 124–2 129.
- SONG Haiming, RAN Fen, FAN Huili, et al. In-situ hydrothermal synthesis of CMS/MnO<sub>2</sub> nanocomposites and its electrochemical performance[J]. *Journal of Functional Materials*, 2015, 46(2):2 124–2 129.
- [15] YANG Y Y, KONG W B, LUO H, et al. Enhancement of char forming and water resistance on ABS modified by poly(4-nitrophenoxy)-phosphazene[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(11):987–995.
- [16] 李湘. 螺杆组合对高刚无卤阻燃 PC/ABS 性能的影响[J]. 塑料, 2021, 50(2):48–51, 57.
- LI Xiang. Effect of Screw combinations on high rigidity halogen-free flame retardant PC/ABS performance[J]. *Plastics*, 2021, 50(2):48–51, 57.