

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.10.026

壳聚糖-金属氧化物复合抗菌材料研究进展

王菁^{1,2}, 鲁新康^{1,2}, 李圣军³, 孙燕琳^{3,4}, 胡锦青^{1,2}, 杨冰冰^{1,2}, 李梦竹^{1,2}, 朱炜³

(1. 浙江桐昆新材料研究院有限公司, 浙江桐乡 314500; 2. 嘉兴市新材料研发重点实验室, 浙江桐乡 314500;
3. 桐昆集团股份有限公司, 浙江桐乡 314500; 4. 浙江恒创先进功能纤维创新中心有限公司, 浙江桐乡 314513)

摘要:介绍了微生物类型、壳聚糖自身以及环境因素对壳聚糖抗菌性能的影响,总结了壳聚糖的抗菌机理,综述了近期壳聚糖与氧化铜、氧化锌和二氧化钛等金属氧化物复合抗菌材料的研究成果,展示了部分壳聚糖-金属氧化物复合抗菌材料在食品包装及生物医疗塑料方面的应用,最后分析并展望了该类复合抗菌材料研究的不足以及进一步的发展趋势。指出壳聚糖-金属氧化物复合抗菌材料的抗菌机理有待深入研究,后续将不断开发绿色友好的制备工艺,根据应用性场景针对性设计高效抗菌材料。

关键词:壳聚糖;金属氧化物;抗菌活性;抗菌机理;复合材料

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)10-0181-06

Research progress on chitosan-metal oxide composite antimicrobial materials

WANG Jing^{1,2}, LU Xinkang^{1,2}, LI Shengjun³, SUN Yanlin^{3,4}, HU Jinqing^{1,2}, YANG Bingbing^{1,2}, LI Mengzhu^{1,2}, ZHU Wei³

(1. ZheJiang Tongkun Institute for Advanced Materials Co., Ltd., Tongxiang 314500, China;
2. Jiaying Key Laboratory of Advanced Materials R&D, Tongxiang 314500, China; 3. Tongkun Group Co., Ltd., Tongxiang 314500, China;
4. Zhejiang Hengchuang Innovative Center for Advanced Functional Fiber Co., Ltd., Tongxiang 314513, China)

Abstract : The types of microorganisms, chitosan itself and the influence of environmental factors on chitosan's antimicrobial properties were introduced, the antimicrobial mechanism of chitosan was summarized, the recent research results of chitosan composite antimicrobial materials with metal oxides were reviewed, such as copper oxide, zinc oxide, and titanium dioxide. The application of some of the chitosan-metal oxide composite antimicrobial materials in the areas of food packaging and bio-medical plastics were demonstrated. Finally, the shortcomings of this kind of composite antimicrobial materials research and the further development trend were analyzed and prospected. It is pointed out that the antibacterial mechanism of chitosan metal oxide composite antimicrobial materials needs to be further studied. In the future, green and friendly preparation processes will be continuously developed, and efficient antibacterial materials will be designed according to specific application scenarios.

Keywords : chitosan ; metal oxide ; antimicrobial activity ; antimicrobial mechanism ; composites material

壳聚糖是由甲壳素通过脱乙酰作用得到的天然聚合物^[1],具有生物可降解性、生物相容性、广谱抗菌性、无毒性、成本低等特点^[2-6],被广泛应用于医药、食品包装、化妆品等行业^[7-10]。近年来,微生物感染以及全球病毒传播对人类的健康与生产造成了巨大影响,使人们对抗菌材料的需求不断增加^[11-12]。壳聚糖因具有良好的生物安全性,对细菌及真菌具有广谱抗菌效果而受到大量关注,但单一壳聚糖的抗菌效果较弱,同时其抗菌性能易受到微生物类型、壳聚糖自身的分子量、脱乙酰度以及环境中 pH 和温度等多种因素的

影响^[13-16]。

目前提高壳聚糖抗菌性能的方法主要有化学改性、与其他抗菌材料进行复合。其中常见的化学改性包括季铵化、羧化、磺化和磷酸化^[17],与壳聚糖进行复合的材料一般为金属和金属氧化物^[18-19]。其中金属氧化物[如氧化铜(CuO)、氧化锌(ZnO)、二氧化钛(TiO₂)等]据报道具有良好的抗菌性与安全性^[20-22]。研究人员结合壳聚糖与金属氧化物的优点,利用离子凝胶法^[23]、电泳沉积法^[24]、溶胶-凝胶法^[25]等方法制备了多种复合抗菌材料。该复合材料不仅能提高壳聚糖的抗菌

基金项目: 浙江省“尖兵”“领雁”研发攻关计划项目(2023C01207)

通信作者: 朱炜,高级工程师,主要从事化工工艺研发和差别化功能化聚酯合成等研究

收稿日期: 2024-09-05

引用格式: 王菁,鲁新康,李圣军,等.壳聚糖-金属氧化物复合抗菌材料研究进展[J].工程塑料应用,2024,52(10):181-186.

WANG Jing, LU Xinkang, LI Shengjun, et al. Research progress on chitosan-metal oxide composite antimicrobial materials[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(10): 181-186.

性能,同时由于金属氧化物的不同特性还赋予了材料其他性能,如光催化活性、高附着性、高力学强度等,具有更广阔的应用前景。

笔者总结了壳聚糖抗菌性能影响因素和抗菌机理,综述了壳聚糖-金属氧化物复合抗菌材料的研究,展望了其应用前景和发展趋势,为进一步研制高效的抗菌材料提供参考。

1 壳聚糖抗菌性能

1.1 壳聚糖抗菌性能影响因素

壳聚糖的抗菌性能受到多方面的影响,根据文献报道对壳聚糖的影响因素进行了探究,总体可概括为以下3个部分:微生物的类型、壳聚糖自身因素以及环境因素。

1.1.1 微生物的类型

壳聚糖的抗菌作用高度依赖微生物的类型。对细菌而言,革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌两者的细胞壁结构存在显著差异。细胞表面结构的差异导致两者对壳聚糖的敏感性不同。革兰氏阳性菌的肽聚糖较厚,而革兰氏阴性菌的脂多糖含量较高^[26]。由于脂多糖通常附着于带负电的磷酸化基团,革兰氏阴性菌比革兰氏阳性菌细胞膜具有更多的负电荷^[27],而带负电荷多的细胞表面与带正电荷的壳聚糖更容易发生结合^[16]。革兰氏阳性菌的磷酸基团因其结构中存在磷酸基团也带负电,但其细胞壁很厚,这可能会阻止壳聚糖直接与细胞膜结合。因此革兰氏阴性菌可能比革兰氏阳性菌更易受壳聚糖的影响^[28-30]。对真菌而言,壳聚糖的抗菌作用主要与细胞壁或细胞膜的相互作用有关。由于真菌种类不同,细胞膜上的不饱和脂肪酸含量不同,不饱和脂肪酸含量越高,细胞膜上的负电荷越多,将提高真菌对壳聚糖的敏感性^[31-32]。

1.1.2 壳聚糖自身因素

研究表明壳聚糖分子量对抗菌性能有一定影响,但目前尚无统一的结论。Li等^[33]研究发现在脱乙酰度相同的情况下,壳聚糖对金黄色葡萄球菌的抑制率随分子量的增加先升高后降低,对大肠杆菌的抗菌性能随分子量增加而降低。Garcia等^[34]制备了高、中、低三种分子量的壳聚糖,研究发现对于副丝状菌与热带丝状菌,高分子量的壳聚糖具有最高的抗菌性能。也有研究报道,低分子量的壳聚糖可以穿透细胞膜进入细胞内部,并能够抑制DNA、RNA和蛋白质的合成,从而提高抗菌性能^[35]。

壳聚糖的脱乙酰度对其抗菌性能也有重要影响,其中壳聚糖的脱乙酰度与制备方法高度相关,较长的加工时间和较高的温度会导致较高的脱乙酰度^[36]。在相同的酸性环境中,具有高脱乙酰度的壳聚糖具有更多的正电荷。因此,与带负电荷的微生物细胞表面具有更强的静电相互作用,进而具备更高的抗菌性能。Younes等^[37]研究发现随着壳聚糖脱乙酰度的提高,对革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌的抗菌性能都逐渐增强。Jung等^[38]研究了6种由蟹腿壳制备的不同脱乙酰度壳聚糖的抗菌性能,抗菌实验表明脱乙酰度为99%的壳聚糖抗菌性能最好。Chung等^[39]与Liu等^[40]研究都发现壳聚糖对大肠杆菌的抗菌性能随脱乙酰度的提高而增强。

不同原料来源的壳聚糖其抗菌性能同样也存在差异。生产壳聚糖最常用的方式是甲壳素脱乙酰化,一般商用壳聚糖来源于螃蟹、虾等甲壳类生物。一些研究发现,真菌中也能提取壳聚糖。Tayel等^[41]从枣糖浆培养的巴西曲霉中提取了真菌壳聚糖,该真菌壳聚糖与山梨酸钾相比有更高的抗菌性能。也有研究发现,从黑木耳与香菇提取的壳聚糖比商用壳聚糖,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有更好的抗菌性能^[42-43]。

1.1.3 环境因素

因壳聚糖难溶于碱性溶液、有机溶剂和水,只溶于酸性介质,因此,壳聚糖的抗菌性能与pH值有重要关系。在pH值<6.5时,会导致壳聚糖上 -NH_2 基团质子化为带正电荷的阳离子基团,增强了壳聚糖与细胞膜的相互作用,提高其抗菌性能^[44]。Fernandez-Saiz等^[45]在pH值分别为6.2和7.4条件下测试了壳聚糖膜对金黄色葡萄球菌的抗菌性能。研究发现在pH值为6.2时,壳聚糖膜的抗菌性能更强。这是因为壳聚糖中带正电氨基的数量在pH值为6.2时接近75%,而在pH值为7.4时只有10%。因此,壳聚糖在酸性条件下的抗菌性能更强^[16,46]。此外,温度对于壳聚糖的抗菌性能也会造成影响。Chen等^[47]测试了在25~37℃下水溶性壳聚糖对口腔中细菌的抗菌性能。研究表明在37℃时,壳聚糖的抑菌效果最好。Tsai等^[48]分别在4,15,25℃和37℃测试了壳聚糖对大肠杆菌的抗菌性能,研究发现壳聚糖的抗菌性能随温度的升高而增强。

1.2 壳聚糖抗菌机理

虽有许多文章报道了对壳聚糖抗菌机理的研究,但目前没有统一的结论。根据这些研究,壳聚糖的抗菌机理大致可根据其对细胞外成分、细胞膜、细胞内成分的影响分为3类:(1)大分子量的壳聚糖通常无法穿透细胞壁和细胞膜,其潜在的抗菌机理是通过对细胞必需金属进行螯合作用,从而抑制细菌的生长,以及可能在细胞外形成阻碍层,防止氧气与营养物质进入细胞内^[49-50];(2)壳聚糖质子化氨基的正电荷与细菌细胞表面的负电荷基团相互作用,会导致细胞膜通透性增强和溶解,进而使得细胞质成分泄漏导致细胞死亡^[51-53];(3)部分小分子量壳聚糖被认为可以穿过细胞膜进入细胞内部,从而影响DNA/RNA、蛋白质合成和线粒体功能进而起到杀死细胞的作用^[54-55]。

壳聚糖虽然生物相容性好,具有广谱抗菌性能,但由于壳聚糖的抗菌性能受到多种因素的影响,限制了其应用。而将壳聚糖与金属氧化物复合而成的新型抗菌材料具有更高的抗菌性能与应用潜力。

2 壳聚糖-金属氧化物复合抗菌材料研究进展

2.1 壳聚糖-CuO/Cu₂O复合抗菌材料

氧化铜(CuO)与氧化亚铜(Cu₂O)纳米颗粒因其固有的光学、催化、电、磁和生物性能以及低成本的特点,被应用于多领域中。研究表明CuO与Cu₂O纳米颗粒可通过释放铜离子与生成活性氧物种破坏细胞结构与遗传物质致使细胞死亡,

对细菌和真菌具有优异的抗菌性能^[56-57]。研究人员将壳聚糖与CuO和/或Cu₂O纳米颗粒进行复合制备了多种不同形态、应用不一的抗菌性更强的复合材料。

Javed等^[58]通过共沉淀法制备了壳聚糖-CuO纳米颗粒。研究发现,该纳米颗粒不仅具有更强的抗菌性,还具备优异的抗氧化性能。将其融合到牙本质黏合剂后,该黏合剂不仅对引起龋齿的嗜酸乳杆菌和变形链球菌表现出更强的抗菌性能,还具有较好的力学性能与吸水性,为治疗继发性龋齿提供了一种有效途径。Ahmed等^[23]采用离子凝胶法制备了以石榴皮提取物为绿色沉淀剂的新型壳聚糖-CuO纳米颗粒。通过最小抑制浓度法分析了壳聚糖-CuO纳米颗粒对革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌抗菌性能的影响,结果表明,壳聚糖-CuO纳米颗粒具有更高的抗菌活性。通过血液学活性试验证明,壳聚糖-CuO纳米颗粒还具有抗凝血作用,可作为冠状动脉支架涂层,防止动脉硬化。Karthikeyan等^[59]通过在壳聚糖与硝酸铜的混合溶液中添加番石榴叶提取物制备了一种壳聚糖氧化铜(CCuO)纳米复合材料。抗菌测试发现其对革兰氏阳性细菌(金黄色葡萄球菌与枯草芽孢杆菌)和革兰氏阴性细菌(肺炎克雷伯菌与大肠杆菌)的抗菌性能高于市售抗菌剂,同时该纳米复合材料对子宫颈癌细胞显示出抑制作用。这主要是由于CCuO纳米复合材料不仅能够释放出Cu²⁺,与壳聚糖一同破坏带负电荷的微生物细胞膜,还能产生活性氧物种与细胞的大分子,与脂质、蛋白质、DNA发生反应,扰乱细胞的生理过程,多种因素协同作用增强了抗菌性能。

壳聚糖和铜金属氧化物不仅能制成纳米颗粒用于其他基体材料,也有研究者将其用来制备成纳米纤维和涂层等。Zhou等^[60]通过静电纺丝技术制备了壳聚糖纳米纤维,并将其加入硫酸铜溶液中,经过螯合和还原作用,原位合成了Cu₂O-壳聚糖纳米纤维。研究发现,Cu₂O-壳聚糖纳米纤维对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有更强的抗菌性能。这是由于纳米纤维中Cu₂O可与细菌体内的-SH或-S-S键反应生成相应的巯基铜化合物,干扰细菌的生理活动;同时壳聚糖所带正电荷基团通过静电相作用破坏细胞膜,抑制细菌生长。Hu等^[24]通过电泳沉积技术在骨科植入钛合金材料上沉积了以壳聚糖-CuO-Cu₂O-还原氧化石墨烯(rGO)为主要成分的功能涂层。研究发现,该涂层不仅对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率达到98%以上,还增强了基体的耐腐蚀性与生物相容性,并提高了植入体的使用寿命。

2.2 壳聚糖-ZnO复合抗菌材料

与其他金属氧化物材料相比,n型半导体材料ZnO具有生物相容性、抗菌性、光化学稳定等特点,作为抗菌剂已被广泛研究。ZnO纳米颗粒对许多细菌和真菌表现出优异的抗菌性能,作用机理主要是通过金属离子释放、活性氧物种的产生以及纳米颗粒渗透或内化作用起到抗菌作用^[61-62]。壳聚糖与ZnO纳米颗粒进行复合,具有更强的抗菌和光催化性能,被广泛应用在涂层、纺织品后处理、纤维等领域中^[63]。

壳聚糖良好的成膜能力使其可用于涂层的制备,而将壳聚糖与ZnO复合后不仅能够提高涂层的抗菌性能,还能增强涂层的黏接强度与耐腐蚀性。Lin等^[64]制备了一种用于骨科和牙科植入物的复合材料。该复合材料由壳聚糖-ZnO外涂层与多孔氧化钛基体组成。与单独壳聚糖涂层相比,壳聚糖-ZnO外涂层对大肠杆菌的抗菌性能更强,并能够有效抑制细菌的黏附,同时在壳聚糖涂层中加入ZnO纳米颗粒有助于提高涂层在基体上的附着力。此外,动电位极化测试结果证明壳聚糖-ZnO涂层能够封闭基体的表面孔隙,提高了基体的耐腐蚀性。Al-Belushi等^[65]在玻璃纤维板上制备了壳聚糖-ZnO纳米棒复合涂层。与单一壳聚糖、ZnO纳米棒涂层和商用防污漆相比,复合涂层在不同光照条件下对革兰氏阴性菌和革兰氏阳性菌均表现出更高的抗菌活性,并且在光照条件下的抗菌效果是在黑暗条件下的4.5倍。这可能是由于ZnO纳米棒能产生活性氧物种并释放Zn²⁺离子与壳聚糖发生协同抗菌作用。

研究者还将ZnO纳米颗粒对壳聚糖进行改性,将改性后的功能材料用于织物的处理,从而赋予织物功能性。Madhan等^[66]通过添加紫荆叶提取物制备了壳聚糖-ZnO纳米复合材料,经抗菌实验表明该材料对枯草杆菌和大肠杆菌的抗菌性能明显高于单一ZnO纳米颗粒。该研究还发现在光照条件下壳聚糖-ZnO纳米复合材料具有优异的光催化活性,对污水中的刚果红染料的降解效率为91%,而ZnO纳米颗粒仅为76%。此外,用壳聚糖-ZnO纳米复合材料处理过的棉织物能有效抑制细菌病原体的生长并具有优异的耐洗性,在25次洗涤循环后对枯草杆菌和大肠杆菌的抑菌率仍保持在85%以上。Türemen等^[25]采用沉淀法制备了壳聚糖-ZnO纳米复合材料,并通过溶胶-凝胶法对棉织物进行处理。壳聚糖-ZnO纳米复合材料处理过的织物具有更强的抗菌性能与耐洗性,在经过多次循环洗涤后对金黄色葡萄球菌和肺炎克雷伯菌的抑菌率能保持在90%以上,同时该织物还具有出色的紫外线防护性能。

此外Zabihi等^[67]还研究了壳聚糖对ZnO纳米颗粒细胞毒性的影响,采用共沉淀法制备了不同ZnO含量的壳聚糖-ZnO纳米纤维材料。抗菌测试结果表明该纳米纤维材料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌性能比ZnO纳米颗粒更强,组织病理学检测显示在100 μg/mL的高浓度细胞毒性测试中,壳聚糖-ZnO纳米纤维材料对正常细胞的毒性更低。

2.3 壳聚糖-TiO₂复合抗菌材料

TiO₂作为一种重要的金属氧化物,在抗菌与生物医学领域得到了广泛研究和应用^[68-69],相对于ZnO,Al₂O₃,SnO₂,CuO和Fe₂O₃等金属氧化物纳米颗粒,TiO₂的细胞毒性较低。近期对壳聚糖-TiO₂复合抗菌材料有诸多报道,该复合材料在生物医疗、耐药细菌防治等领域具有良好的应用前景。

细菌引起的伤口部位感染,将导致伤口愈合缓慢。为研发针对感染性伤口的新型多功能敷料,Rahmanpour等^[70]利用橡树果实提取物制备了TiO₂-氧化铝-壳聚糖纳米复合材

料,并制备了相应的软膏,对其抗菌性能以及对伤口愈合的促进作用进行了研究。结果表明纳米复合材料不仅对感染伤口的抗菌活性更强,还能减轻伤口炎症并促进细胞增殖进而提高伤口的愈合速度。

Xing等^[71]研究了不同浓度的TiO₂纳米粒子对壳聚糖复合材料抗菌活性的影响。研究发现壳聚糖与TiO₂具有良好的相容性,且当TiO₂浓度为0.05%时,壳聚糖-TiO₂纳米复合材料的热稳定性最好。壳聚糖-TiO₂纳米复合材料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌圈为(9.86±0.90)~(13.55±0.35) mm,对细菌的生长抑制作用较强。Su等^[72]采用交联工艺和冷冻干燥技术合成了不同浓度戊二醛溶液的壳聚糖@TiO₂复合材料,并验证了该复合材料对表皮葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌效果。结果表明与CS相比,7%戊二醛浓度的壳聚糖@TiO₂复合材料由于协同抗菌作用对表皮葡萄球菌具有更高的抗菌活性。

抗生素滥用会导致细菌产生耐药性,其中大肠杆菌菌株由于具有快速获得耐药性的性质,其耐药性正在不断增加。Zafar等^[73]分别制备了TiO₂纳米颗粒、壳聚糖纳米颗粒和壳聚糖包覆的TiO₂纳米颗粒。通过琼脂扩散法评价了三种纳米颗粒以及14种常见的抗生素对乳脂样品中分离的耐药大肠杆菌的抗菌性能。其中壳聚糖纳米颗粒包覆的TiO₂纳米颗粒对耐药大肠杆菌菌株显示出最高的抗菌性能,并对该纳米颗粒进行了细胞毒性与溶血性研究,结果表明其对人体无毒且具有生物相容性,该材料可以作为一种安全高效抗菌剂用于防治耐药型细菌。

2.4 壳聚糖-其他金属氧化物复合抗菌材料

除了上述的几种金属氧化物,最近也有研究发现氧化镁(MgO)与氧化铈(CeO₂)也具备较好的抗菌性能,可与壳聚糖进行复合以提高两者的抗菌性能。

MgO是一种被广泛用于催化剂、吸附剂、绝缘体和耐火材料等的金属氧化物^[74]。近年来,研究发现MgO纳米颗粒也具备抗菌性能,特别是对于植物病原体有较好的抑制能力。研究表明将MgO与壳聚糖相结合能够进一步提高材料的抗菌性能^[75]。Ahmed等^[76]首先利用天然芽孢杆菌菌株RNT3合成MgO纳米颗粒,再用一锅法制备出壳聚糖-Mg(CS-Mg)纳米复合材料,晶粒尺寸为29~60 nm,呈球形。研究表明,CS-Mg纳米复合材料对米曲霉菌和根瘤菌具有优异的抗菌性能,这是由于CS-Mg纳米复合材料能穿透细胞,破坏细胞完整性,最终导致细胞内容物渗漏,细胞器损伤,致使细胞死亡,可作为一种植物用病原微生物抗菌剂。Karthikeyan等^[77]通过绿色沉淀法合成了MgO和壳聚糖改性氧化镁(CMgO)纳米材料。研究发现与市售抗生素阿莫西林相比,CMgO纳米材料对肺炎克雷伯菌、大肠杆菌、痢疾杆菌、铜绿假单胞菌、普通变形杆菌和霍乱弧菌具有更高的抗菌活性。除此之外,通过MTT法测试发现CMgO纳米材料对对乳腺癌细胞显示出更高的细胞毒性。以上结果表明,CMgO纳米材料可以用于医疗保健领域。

CeO₂作为一种稀土元素氧化物,常被用于催化剂、化妆品、农业等领域,近期研究发现CeO₂纳米颗粒有良好的抗炎、抗菌性能与生物安全性,具有成为抗菌剂的潜力^[78]。Shabrandi等^[79]将CeO₂纳米颗粒负载在壳聚糖上得到一种壳聚糖氧化铈纳米复合材料,并将该材料用于小鼠感染创口处理。研究发现,与单一壳聚糖、氧化铈纳米颗粒相比,该复合纳米颗粒可增强组织抗氧化能力,减少细菌数量,加速成纤维细胞和角化细胞的增殖和迁移,提高感染创口的愈合效果。Appu等^[80]通过茶多酚绿色合成了壳聚糖-CeO₂纳米复合材料。抗菌测试表明壳聚糖-CeO₂纳米复合材料对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和灰霉病杆菌等食源性致病菌具有良好的抗菌效果。

3 壳聚糖-金属氧化物复合抗菌材料在塑料中的应用

3.1 食品包装

壳聚糖由于其优异的成膜性能和自然降解的优点,已被作为食品包装材料进行研究。由于壳聚糖薄膜的热稳定性和力学强度较低,常通过加入金属氧化物纳米颗粒对其性能进行优化,以适应食品包装要求。

Gasti等^[81]制备了负载丁香精油的壳聚糖-ZnO杂化纳米颗粒,使用浇筑法制备抗菌复合膜。该膜的紫外线阻隔性能、疏水性能、力学性能和抗氧化性能均有所提高,对铜绿假单胞菌、金黄色葡萄球菌和大肠杆菌具有较强的抗菌活性,且使用该复合膜包装的鸡肉其保质期最高能延长5天。Yu等^[82]制备了一种具有非晶态氧化锡(SnO_x)涂层的氧化锌纳米颗粒,并将其加入到壳聚糖溶液中制备壳聚糖-ZnO@SnO_x分散体,最后将其均匀分布在聚乙烯(PE)薄膜表面形成涂层。ZnO@SnO_x颗粒的加入,提高了壳聚糖涂层的疏水性和热稳定性,且在光照条件下CS-ZnO@SnO_x纳米复合涂层PE薄膜对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、枯草芽孢杆菌具有较强的抗菌性能,薄膜上没有发现任何菌落。

Lan等^[83]采用溶液浇筑法制备了壳聚糖-TiO₂-红苹果渣复合膜。TiO₂纳米颗粒和红苹果渣在壳聚糖基质中能够协同增强抗菌性能,同时TiO₂纳米颗粒的加入能显著改善壳聚糖-红苹果渣薄膜的水蒸气阻隔性能、紫外线阻隔性能、力学强度和热稳定性。此外壳聚糖-TiO₂-红苹果渣薄膜在pH值为6~8的范围内能显示出明显颜色变化,可直观显示食品的新鲜程度。Chang等^[84]使用壳聚糖、单月桂酸甘油酯(GML)和纳米TiO₂制备了用于食品包装的抗菌复合膜。GML和纳米TiO₂的掺入提高了壳聚糖膜的紫外阻隔性能与疏水性能,抗菌实验表明掺杂GML和纳米TiO₂的壳聚糖基复合膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌显示出更强的抗菌性能,有助于延长食品保质期。

3.2 生物医疗塑料

塑料因其质轻、耐腐蚀、易加工等优异的性能,在生物医疗行业得到广泛的应用。但随着生物医疗技术的发展,人们对生物医疗塑料制品的抗菌性、生物相容性、可降解性、无毒性提出了更高的要求,普通塑料难以达到使用条件。最近研

究发现,使用壳聚糖-金属氧化物复合材料改性生物医疗用塑料是解决该问题的有效途径。

夏月等^[85]先通过聚多巴胺和聚乙烯亚胺对聚丙烯熔喷布改性,再通过浸渍法将壳聚糖与ZnO纳米颗粒负载在改性聚丙烯熔喷布上,得到ZnO/CS@M-PP复合熔喷布材料。在ZnO质量浓度为2 mg/mL时,ZnO/CS@M-PP复合熔喷布材料对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌率均达到99.99%,在医疗防护中有较好的应用前景。Ren等^[86]通过壳聚糖与戊二醛交联,再负载TiO₂纳米颗粒后制成了壳聚糖/TiO₂功能化聚丙烯(CS/TiO₂/PP)无纺布。CS/TiO₂/PP具有超强的亲水性和优异的可见光诱导光催化抗菌性能。相较于PP,该复合无纺布对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌性能显著提高。Abdel-Monem等^[87]首先合成了乙酰胺功能化的聚氯乙烯(PVC),在此基础上通过一锅法合成壳聚糖-PVC/Ag/TiO₂复合材料。该复合材料对两种革兰氏阴性(大肠杆菌和鼠伤寒沙门氏菌)和两株革兰氏阳性(金黄色葡萄球菌和单核增生李斯特菌)具有优异的抗菌效果,在接种上述菌株120 min后几乎完全抑制了细菌的繁殖,可用于透析管、导尿管、肺旁路装置等生物医疗设备的制造。

4 总结与展望

壳聚糖虽具有广谱抗菌性,但其抗菌性能易受多种因素影响,从而限制其实际应用。因此,常将壳聚糖与金属氧化物相结合制备复合抗菌材料,该类材料不仅拥有优异的抗菌性能、生物相容性以及生物安全性,同时还具有光催化降解性能、抑制癌细胞活性、促进伤口愈合以及良好的力学性能和力学强度等优点,在食品包装、生物医疗塑料等领域具有巨大优势以及广阔的应用前景。

虽然目前已经报道了多种壳聚糖-金属氧化物复合抗菌材料,但其抗菌机理尚未研究透彻,一方面是由于壳聚糖对不同种类的微生物抗菌作用机制存在较大差异;另一方面是壳聚糖与金属氧化物复合后,金属氧化物与壳聚糖之间的协同作用不同。因此未来需要深入探究壳聚糖-金属氧化物复合抗菌材料的抗菌机理,并开发绿色友好的制备工艺,以便根据使用条件及需求,针对性地设计和制备高效抗菌材料。

参考文献

- [1] DI NARDO T, et al. *Green Chemistry*, 2019, 21(12):3 276–3 285.
- [2] BAKSHI P S, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 150:1 072–1 083.
- [3] KE C L, et al. *Polymers*, 2021, 13(6). DOI: 10.3390/polym13060904.
- [4] DHILLON G S, et al. *Critical Reviews in Biotechnology*, 2013, 33(4):379–403.
- [5] IBITOYE E B, et al. *Biomedical Materials*, 2018, 13(2). DOI: 10.1088/1748-605X/aa9dde.
- [6] VARUN T K, et al. *Veterinary World*, 2017, 10(2):170–175.
- [7] 曹梦园,等. *食品安全质量检测学报*, 2024, 15(9):93–102. CAO Mengyuan, et al. *Journal of Food Safety and Quality*, 2024, 15(9):93–102.
- [8] 罗华丽,等. *工程塑料应用*, 2023, 51(12):27–34. LUO Huali, et al. *Engineering Plastics Application*, 2023, 51(12): 27–34.
- [9] WANG H, et al. *American Chemical Society*, 2018, 66(2):395–413.
- [10] TZANEVA D, et al. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 2017, 7(10):70–78.
- [11] 胥秋,等. *工程塑料应用*, 2024, 52(7):179–185. YU Qiu, et al. *Engineering Plastics Application*, 2024, 52(7): 179–185.
- [12] BASSETTI S, et al. *European Journal of Internal Medicine*, 2022, 99:7–12.
- [13] KONG M, et al. *International Journal of Food Microbiology*, 2010, 144(1):51–63.
- [14] MA Z, et al. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 176:257–265.
- [15] FERROCHIO L V, et al. *International Journal of Food Microbiology*, 2014, 185:51–56.
- [16] HOSSEINNEJAD M, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 85:467–475.
- [17] WU M, et al. *Carbohydrate Research*, 2016, 434:27–32.
- [18] LOU C W, et al. *Materials Letters*, 2014, 128:248–252.
- [19] MALINI M, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2015, 80:121–129.
- [20] NASEEM T, et al. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 2021, 3:59–75.
- [21] SHI J, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431. DOI: 10.1016/j.cej.2021.133714.
- [22] LOGAMBAL S, et al. *Journal of King Saud University-Science*, 2022, 34(3). DOI:10.1016/j.jksus.2022.101910.
- [23] AHMED S B, et al. *Scientific Reports*, 2021, 11(1). DOI:10.1038/s41598-021-88907-z.
- [24] HU Y, et al. *Materials Letters*, 2021, 303. DOI: 10.1016/j.matlet.2021.130434.
- [25] TüREMEN M, et al. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 268. DOI:10.1016/j.matchemphys.2021.124736.
- [26] PASQUINA-LEMONCHE L, et al. *Nature*, 2020, 582(7811): 294–297.
- [27] KRAUS D, et al. *Antimicrobial Peptides and Human Disease*, 2006, 306:231–250.
- [28] GOY R C, et al. *Revista Brasileira De Farmacognosia*, 2016, 26: 122–127.
- [29] HASSAN M A, et al. *Scientific Reports*, 2018, 8(1). DOI:10.1038/s41598-018-29650-w.
- [30] NO H K, et al. *International Journal of Food Microbiology*, 2002, 74(1-2):65–72.
- [31] KUMARIYA R, et al. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes*, 2015, 1848(6):1 367–1 375.
- [32] PALMA-GUERRERO J, et al. *Molecular Microbiology*, 2010, 75(4):1 021–1 032.
- [33] LI J, et al. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 280. DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.119031.
- [34] GARCIA L G S, et al. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 195: 662–669.

- [35] RABEA E I, et al. *Biomacromolecules*, 2003, 4(6):1 457–1 465.
- [36] RINAUDO M, et al. *Marine Drugs*, 2015, 13(3):1 133–1 174.
- [37] YOUNES I, et al. *International Journal of Food Microbiology*, 2014, 185:57–63.
- [38] JUNG E J, et al. *International Journal of Food Science & Technology*, 2010, 45(4):676–682.
- [39] CHUNG Y C, et al. *Bioresource Technology*, 2008, 99(8):2 806–2 814.
- [40] LIU X F, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 79(7):1 324–1 335.
- [41] TAYEL A A, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2014, 69:471–475.
- [42] CHIEN R C, et al. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 138:259–264.
- [43] CHANG A K T, et al. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 2019, 17:189–195.
- [44] RAAFAT D, et al. *Applied and Environmental Microbiology*, 2008, 74(12):3 764–3 773.
- [45] FERNANDEZ-SAIZ P, et al. *Food Hydrocolloids*, 2009, 23(3): 913–921.
- [46] KRAVANJA G, et al. *Molecules*, 2019, 24(10). DOI: 10.3390/molecules24101960.
- [47] CHEN C Y, et al. *Journal of Applied Oral Science*, 2012, 20: 620–627.
- [48] TSAI G J, et al. *Journal of Food Protection*, 1999, 62(3):239–243.
- [49] DEVLIEGHERE F, et al. *Food Microbiology*, 2004, 21(6): 703–714.
- [50] YUAN G, et al. *Food Control*, 2016, 59:818–823.
- [51] COSTA E M, et al. *Anaerobe*, 2012, 18(3):305–309.
- [52] SEVERINO R, et al. *Food Control*, 2015, 50:215–222.
- [53] LI Z, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2015, 75:378–387.
- [54] RABEA E I, et al. *Biomacromolecules*, 2003, 4(6):1 457–1 465.
- [55] KE C L, et al. *Virulence*, 2021, 12(1):281–297.
- [56] 王子童, 等. *化学研究与应用*, 2022, 34(9):2 206–2 210.
WANG Zitong, et al. *Chemical Research and Application*, 2022, 34(9):2 206–2 210.
- [57] GIANNOUSI K, et al. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2014, 133:24–32.
- [58] JAVED R, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 167:1 452–1 467.
- [59] KARTHIKEYAN C, et al. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 259. DOI:10.1016/j.carbpol.2021.117762.
- [60] ZHOU X, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 191:600–607.
- [61] EL-BELELY E F, et al. *Nanomaterials*, 2021, 11(1). DOI:10.3390/nano11010095.
- [62] 王菁, 等. *工程塑料应用*, 2023, 51(11):161–167.
WANG Jing, et al. *Engineering Plastics Application*, 2023, 51(11): 161–167.
- [63] ABBASABADI O R, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 217:42–54.
- [64] LIN M H, et al. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 257. DOI:10.1016/j.carbpol.2021.117639.
- [65] AL-BELUSHI M A, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 162:1 743–1 751.
- [66] MADHAN G, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 190:259–269.
- [67] ZABIHI E, et al. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 274. DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.118639.
- [68] NIKPASAND A, et al. *Bulletin of Emergency & Trauma*, 2019, 7 (4):366–372.
- [69] 尚书游, 等. *食品科技*, 2023, 48(4):62–69.
SHANG Shuyou, et al. *Food Science and Technology*, 2023, 48 (4):62–69.
- [70] RAHMANPOUR A, et al. *Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 644. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2022.128839.
- [71] XING Y, et al. *Nanomaterials*, 2020, 10(7). DOI: 10.3390/nano10071365.
- [72] SU C, et al. *Sustainable Environment Research*, 2022, 32(1). DOI: 10.1186/s42834-022-00138-7.
- [73] ZAFAR N, et al. *Advances in Polymer Technology*, 2020, 2020: 1–13.
- [74] ZHANG K, et al. *Chemosphere*, 2012, 89(11):1 414–1 418.
- [75] LI X, et al. *International Journal of Nanomedicine*, 2020, 15: 6 593–6 603.
- [76] AHMED T, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 168:834–845.
- [77] KARTHIKEYAN C, et al. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 411. DOI:10.1016/j.jhazmat.2020.124884.
- [78] 李锋, 等. *吉林大学学报(医学版)*, 2022, 48(5):1 348–1 353.
LI Feng, et al. *Journal of Jilin University (Medicine Edition)*, 2022, 48(5):1 348–1 353.
- [79] SHABRANDI A, et al. *Iranian Journal of Veterinary Surgery*, 2017, 12(2):9–20.
- [80] APPU M, et al. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30(15):42 575–42 586.
- [81] GASTI T, et al. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 277. DOI:10.1016/j.carbpol.2021.118866.
- [82] YU D, et al. *Progress in Organic Coatings*, 2024, 186. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2023.108069.
- [83] LAN W, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 168:105–115.
- [84] CHANG X, et al. *Food Hydrocolloids*, 2021, 119. DOI:10.1016/j.foodhyd.2021.106846.
- [85] 夏月, 等. *浙江理工大学学报(自然科学)*, 2023, 49(6):674–680.
XIA Yue, et al. *Journal of Zhejiang Sci-Tech University*, 2023, 49 (6):674–680.
- [86] REN Y, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 250. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2023.126305.
- [87] ABDEL-MONEM R A, et al. *Polymers for Advanced Technologies*, 2022, 33(2):514–523.