

# 改性壳聚糖基抗菌食品包装材料的研究进展

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2023.02.002

陈景华 林 旻 段真利  
仁逸夫 金家乐 李凯齐

上海理工大学  
出版印刷与艺术设计学院  
上海 200093

**摘 要:**壳聚糖作为绿色天然的可降解材料,是塑料较为理想的替代品,也是食品包装行业的优选功能性材料。为体现壳聚糖的抗菌性在食品包装行业的应用价值,对壳聚糖的抗菌机理及抗菌性的影响因素进行梳理与分析。研究发现,壳聚糖的抗菌性不仅与其分子结构有关,还与其相对分子质量、脱乙酰化程度以及外界环境等有关;通过总结改善壳聚糖抗菌性的方法以及壳聚糖基包装材料在果蔬、肉制品等食品中的应用,发现改性后的壳聚糖在抗菌性增强的同时,阻隔性、机械性等也有一定的改善,并且该包装材料在果蔬、肉制品的食品包装中具有抗菌保鲜性。综述改性壳聚糖基抗菌食品包装材料的研究进展,以为制备绿色抗菌性食品包装材料提供理论基础及研究思路,推动功能性食品包装材料的开发与应用。

**关键词:**壳聚糖;改性;抗菌机理;食品包装材料

**中图分类号:**TS206.4;TB484

**文献标志码:**A

**文章编号:**1674-7100(2023)02-0008-10

**引文格式:**陈景华,林 旻,段真利,等.改性壳聚糖基抗菌食品包装材料的研究进展[J].包装学报,2023,15(2):8-17.

在食品流通、储存过程中,食品包装材料与食品间存在着或多或少的接触,食品包装材料内含的各类添加剂,随时间积累会逐渐向与其接触的食品中迁移,进而对人体健康产生影响。如聚碳酸酯材质的奶瓶在使用过程中会释放出残留的双酚A,影响婴儿的身体发育;聚氯乙烯塑料保鲜膜等在生产过程中添加的塑化剂含有邻苯二甲酸酯类化合物,会干扰人体的内分泌,等等。因此,开发安全环保,又具有一定抗菌性的食品包装材料成为研究热点,如壳聚糖(chitosan, CTS)基包装材料。

CTS是一种从甲壳类动物(如螃蟹、虾)壳中大量提取的甲壳素经脱乙酰化获得的生物聚合物,其在自然界中资源丰度仅次于纤维素。甲壳素和CTS两者的结构差异主要在于前者糖环结构单元的C-2

上连接N-乙酰胺基,后者则连接氨基<sup>[1]</sup>。CTS分子中游离的氨基,在无机强酸作用下会与溶液中氢离子结合,使其分子内部的氢键断裂;结构中的糖苷键容易断裂形成不同聚合度的分子片段,使得CTS具有较好的生物降解性。此外,氨基的存在亦使得CTS成为目前唯一大量存在的正电荷碱性生物基线性多糖,并具有抗菌、抗氧化等功能特性<sup>[2]</sup>。

GB 29941—2013、SC/T 3403—2018等<sup>[3-4]</sup>已将CTS列为食品添加剂,并作为一种功能性物质应用于食品包装中,这使CTS功能性食品包装材料备受青睐<sup>[5]</sup>。本文论述了CTS的抗菌机理、改性方法以及CTS在抗菌食品包装中的应用,为制备绿色抗菌性食品包装材料提供理论基础及研究思路,推动食品包装向着安全化、功能化、智能化方向发展。

收稿日期:2022-12-08

作者简介:陈景华(1970-),女,黑龙江哈尔滨人,上海理工大学副教授,主要研究方向为功能性包装材料,

E-mail: cjhshl@163.com

## 1 CTS 抗菌机理

CTS 的抗菌机理主要包括以下 3 种: 电荷相互作用机理、抑制蛋白质合成机理、螯合作用机理, 三者抗菌机理示意图如图 1 所示。

图 1a 电荷相互作用机理中, 酸性条件下 CTS 的 C-2 位上的氨基易质子化成  $-NH_3^+$ , 随后与带负电荷的细菌胞壁结合并附着在细胞壁外, 进而破坏细胞结构, 使胞内物质渗漏, 致细菌死亡<sup>[6]</sup>。

图 1b 抑制蛋白质合成机理中, 酶是细菌生存的必要条件, 若酶失活会引起细胞代谢受阻, 影响微生物生长和繁殖。低浓度的 CTS 会穿透细胞进入细胞核与 DNA 相互作用, 影响 RNA 聚合酶的转录及蛋白质合成, 以此达到抑菌效果。I. Galván Márquez 等<sup>[7]</sup>将融合构建体酵母细胞转移到含有半乳糖的培养基培养 8 h, 当酵母细胞暴露于 0.35 mg/mL 的 CTS 时, 半乳糖苷酶活性降低到无 CTS 的 32%; 且 CTS 浓度越高, 半乳糖苷酶活性越低。该实验证实 CTS 会影响蛋白质的合成。

图 1c 螯合作用机理中, CTS 分子的氨基和羟基可选择性吸附金属离子, 与细菌表面的 ATP 酶必需的金属离子 (如  $Fe^{3+}$ 、 $Mg^{2+}$ ) 螯合, 以金属离子作为电子受体, 通过氨基与羟基形成桥接, 连接一个或多个 CTS 链并附着在细菌表面, 阻碍部分营养物质的流动, 致细胞死亡<sup>[8]</sup>。

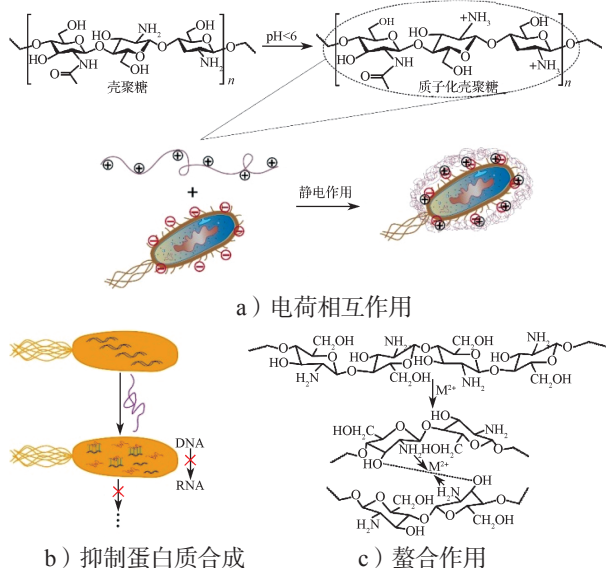


图 1 CTS 的抗菌机理

Fig. 1 Antibacterial mechanism of CTS

在 CTS 抗菌机理研究过程中, 也要考虑其本身因素及环境因素, 如相对分子质量、pH 值、脱乙酰

化程度。一般情况下, 当相对分子质量低于 100 000 时称为低分子量 CTS, 相对分子质量高于 1 000 000 时称为高分子量 CTS。高分子量 CTS 无法通过细菌外膜, 只能黏附于细胞表面并在其周围形成不透水层, 阻挡营养物质向细胞运输<sup>[9]</sup>。低分子量 CTS 会渗透到菌体细胞核中, 与 DNA 结合并抑制 mRNA 的合成<sup>[10]</sup>。CTS 相对分子质量越高, 分子内和分子链间的氢键越密集, 溶解度越差, 抗菌性越弱<sup>[11]</sup>。CTS 的溶解度还与溶液 pH 值有关。当溶液  $pH \leq 6$  时, 氨基完全质子化, 此时溶解度较高, 抗菌性较强<sup>[12]</sup>。当  $pH > 6$  时, 氨基因去质子化而失去正电, 溶解度会降低。此外, 脱乙酰化程度与质子化氨基酸量呈正相关, 进而与 CTS 抗菌性亦呈正相关。M. S. Benhabiles 等<sup>[13]</sup>在比较 CTS 对细菌的抑制性研究时发现, 在测试的菌种中, 除伤寒沙门氏菌外, 相对分子质量小、脱乙酰度高的 CTS 对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、枯草芽孢杆菌、霍乱弧菌等菌体均具有较好的抑菌作用。

## 2 改性 CTS 基抗菌食品包装材料

CTS 虽有较好的抗菌性, 但分子链上存在许多羟基和氨基, 导致不同分子链基团之间易形成氢键, 从而使 CTS 在水及一些有机溶剂中溶解度较差。细菌一般在近水环境中正常生活, 与细菌生命活动有关的各种酶促反应也几乎都是在近水环境中。因此, 抗菌材料需要具有一定的亲水性, 在与菌体充分接触后, 其能在细胞表面形成抗菌膜或直接进入细胞内部才能发挥抗菌作用<sup>[14]</sup>。CTS 分子中有 3 个亲核基团, 分别是位于 C-2 的氨基以及位于 C-6 和 C-3 的羟基。一定条件下, 通过季铵化、羧基化、烷基化、共混等改性方法, 在 CTS 表面引入带电基团或亲水基团, 不仅可实现 CTS 在疏水和亲水之间的平衡, 还可改善其化学、机械和生物特性<sup>[15-16]</sup>。

### 2.1 季铵化改性 CTS

在制备季铵化壳聚糖 (quaternary ammonium chitosan, HACC) 过程中, CTS 分子中位于 C-2 位的亲核基团氨基逐渐被位阻大、水合能力强的季铵盐基团取代, 导致 CTS 分子间以及分子内的氢键作用被 CTS 分子链与水分子间的作用力取代, 从而提高其水溶性。此外, 直接对 CTS 氨基中的 N 原子季铵化可得到永带正电的 HACC, 其抗菌活性高于单一 CTS。



N, N, N-三甲基壳聚糖 (N, N, N-trimethyl chitosan chloride, TMC) 是 HACC 的最简单形式, 是由 CTS 在强碱性条件下与碘化物反应生成, 其中 TMC 的抗菌活性受 pH 值的影响很大。Xu T. 等<sup>[17]</sup> 用甲酸和甲醛对 CTS 进行预处理, 制备不含 O—CH<sub>3</sub> 的 TMC。研究发现在 pH 值为 5.5 时, TMC 的抗菌性比 CTS 的强, 而在 pH 值为 3.5 时, TMC 抗菌性比 CTS 的弱。这是由于 pH 值较低时有利于氨基质子化, 但会抑制—N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>CL<sup>-</sup>基团的电离。随着—N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>CL<sup>-</sup>基团的累积以及与 H 之间的斥力作用, TMC 链卷曲严重, 从而导致其与细胞膜的作用减少。

Min T. T. 等<sup>[18]</sup> 通过在 CTS 的氨基上接枝 2, 3-环氧丙基三甲基氯化铵制备 HACC, 再以 HACC 与

聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA) 为原料制备复合涂膜, 并用该薄膜包覆草莓测试其防雾性和抗菌性 (见图 2)。HACC 的加入使包覆草莓的复合涂膜同时具有防雾和抗菌保鲜功能: 复合涂膜的透光率接近 98%; 复合涂膜对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和灰霉病菌的杀伤率高达约 99%。对照组的草莓在存放 3 d 后出现腐烂, 而用该复合涂膜包覆的草莓在 5 d 后仍保留原有外观和风味, 且草莓新鲜度随 HACC 含量的增加而提高。这是因为改性后 CTS 中的三甲基氯化铵亲水性较强, 同时 PVA 中含大量羟基, 使得涂膜吸水性增强即防雾性较好; 且该涂膜含较多强电性阳离子, 易与细菌表面的蛋白质和脂多糖发生静电作用, 进而破坏细胞膜, 使胞内物质渗漏引起细菌死亡。

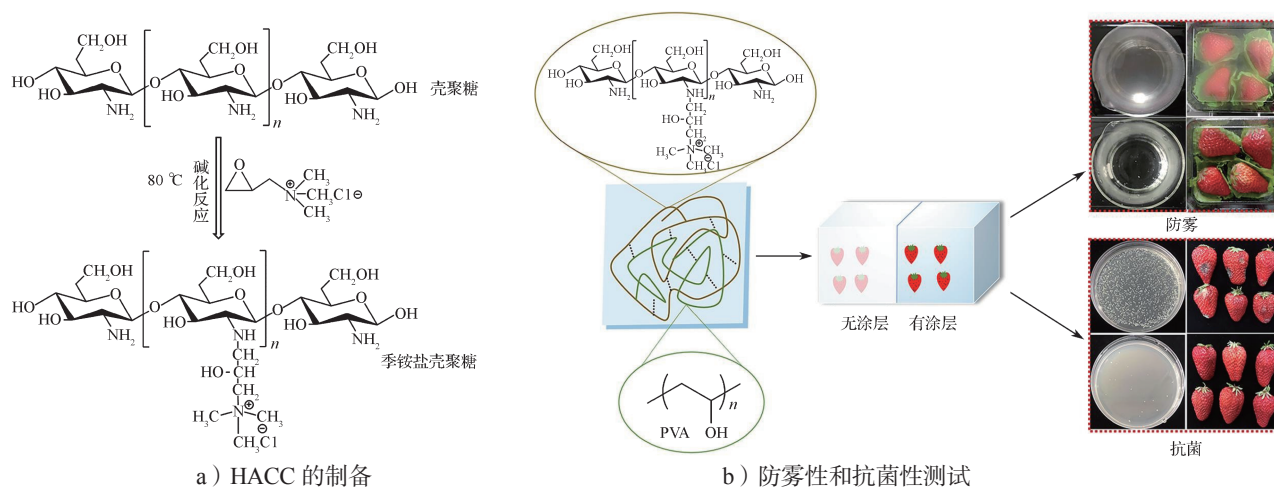


图 2 HACC 的制备及复合涂膜的防雾性和抗菌性测试

Fig. 2 Synthesis of the HACC, and antifogging and antibacterial testing of complex coating

## 2.2 羧甲基化改性 CTS

羧甲基化改性是指在 CTS 分子链上引入羧甲基基团, 其改性主要发生在 CTS 分子结构 C-6 的羟基或 C-2 的氨基上, 根据羧基的取代位置不同, 可分为 N, O-羧甲基壳聚糖 (N, O-carboxymethyl chitosan, N, O-CMC)、N-羧甲基壳聚糖 (N-CMC) 以及 O-羧甲基壳聚糖 (O-CMC)。携带—NH、—CH<sub>2</sub>、—COOH 基团的 CTS 存在额外官能团, 因而具有良好的螯合能力。A. Anitha 等<sup>[19]</sup> 就 CTS、N, O-CMC 和 O-CMC 对金黄色葡萄球菌的抗菌性进行测试, 发现 CTS 的抗菌性低于 N, O-CMC 和 O-CMC。

M. Kurniasih 等<sup>[20]</sup> 利用 CTS 与氯乙酸在碱性条件下反应制备 CMC 溶液, 再将浸入该溶液的纱布覆盖在细菌培养基顶部, 通过测量抑菌圈直径反映抗菌性。结果表明, 含 CMC 培养基上的白色念珠

菌明显少于无涂层的培养基; 且 CMC 包覆的纱布抑菌圈直径比无涂层纱布抑菌圈直径大 0.30 cm。白色念珠菌的减少可能是由于 CMC 阳离子链与白色念珠菌表面的负电荷相互作用, 造成细胞代谢紊乱、抑制其生长和繁殖, 导致细胞死亡。该实验表明 CMC 的抗菌性强于单一 CTS 的。该方法同样适用于食品的纸质包装材料, 将制备的 CMC 涂膜溶液涂布于纸张表面或将纸张浸入该溶液制备食品抗菌纸; 也可将该溶液直接涂覆在水果上或直接将水果浸入该溶液, 使其完全被包覆, 以此提高水果的保鲜性和抗菌性。

在 CMC 基体中加入纳米抗菌材料可进一步提高抗菌性。Zou P. F. 等<sup>[21]</sup> 利用不同浓度的 CMC 包覆抗菌肽纳米颗粒制备了静电 CTS/PVA 纳米纤维。结果表明, 该材料对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌表现

出双重抗菌活性; 且当静电纺丝纤维复合膜的质量浓度达到 3 mg/mL 时, 对大肠杆菌的抑制率达 80% 以上; 与纯静电纺丝纤维膜相比, 该静电纺丝纤维复合膜抗菌性更强, 并且能促进急性创面愈合。Ling Y. Z. 等<sup>[22]</sup> 利用银纳米颗粒 (silver nanoparticles, Ag NP) 负载季铵化羧甲基壳聚糖 (quaternized carboxymethyl chitosan, QCMC) 和有机蒙脱石 (organic montmorillonite, OMMT) 纳米复合材料制备环保型抗菌纸, 并根据抑菌圈的直径测定该抗菌纸对大肠杆菌、铜绿假单胞菌、黑曲霉菌、金黄色葡萄球菌和枯草芽孢杆菌的抗菌性, 测试结果如图 3 所示。由图可知, 该抗菌纸对 5 种菌体均有抗菌性, 并且抑菌圈的直径随着 OMMT 浓度的增加而增大。这是由于 OMMT 有较大比表面积可吸附细菌, 而且 QCMC 中的季铵基团可以与细胞壁中的糖蛋白反应, 改变细胞膜的渗透性, 破坏细胞膜的正常生理活动。此外, Ag NP 的存在也可使蛋白质变性, 破坏微生物的生理功能, 导致菌体死亡。因此, 在 OMMT、QCMC 和 Ag NP 的协同抗菌作用下, 该复合抗菌纸对大肠杆菌、铜绿假单胞菌、金黄色葡萄球菌和枯草芽孢杆菌均具有较好的抑制性。

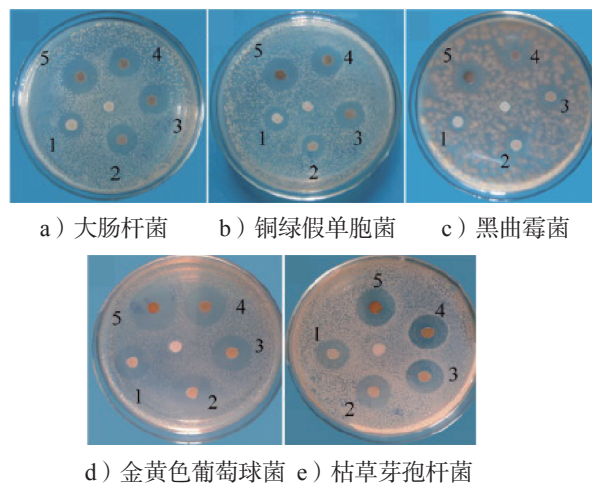


图 3 羧甲基壳聚糖抑菌效果

Fig. 3 Antibacterial effect of carboxymethyl chitosan

### 2.3 烷基化改性 CTS

烷基化改性 CTS 是指位于 CTS 分子结构中 C-2、C-3、C-6 的亲核基团上引入烷基, 但由于羟基比氨基的亲核性低, 在反应发生过程优先进行 N-烷基化, 因此 N-烷基壳聚糖较为常见。在水溶液中, 利用 CTS 与醛反应生成席夫碱, 再加入还原剂硼氢化钠, 通过还原制备 N-烷基壳聚糖<sup>[23]</sup>, 制备过程如图 4 所示。

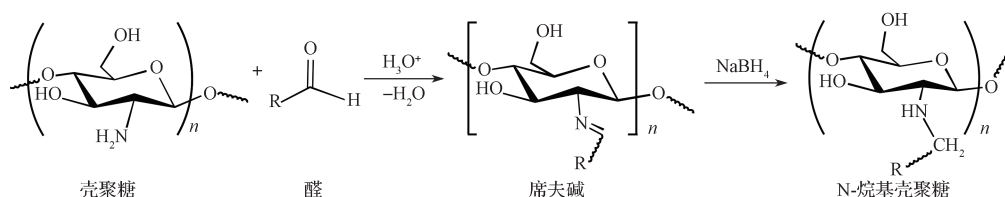


图 4 烷基化改性壳聚糖的制备过程

Fig. 4 Synthesis of alkylated modified chitosan

Chen W. C. 等<sup>[24]</sup> 利用己醛对 CTS 进行烷基化改性并制备薄膜, 以探究烷基化对 CTS 疏水性和抗菌性的影响。经实验发现, 烷基化增强了 CTS 薄膜的疏水性, 减少了细菌的附着, 并提高了其对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌性; 薄膜的疏水性随着烷基链长的增加而增加, 细菌数量随着烷基化程度的增加而逐渐减少。H. C. B. Paula 等<sup>[25]</sup> 以含有 3, 7-二甲基-2, 6-辛二烯醛的精油 (essential oil, EO) 为烷基原料制备 N-烷基壳聚糖, 并对 CTS 与不同浓度烷基壳聚糖的粒径分布和 Zeta 电位进行表征, 以及对抗菌性进行测定, 结果如表 1 所示。烷基壳聚糖的粒径均比 CTS 的小, 可以推断出将取代基插入 CTS 主链中会导致纳米颗粒核心中疏水基团重排, 从而导致粒

径减小; 烷基壳聚糖都呈现出比 CTS 更大的 Zeta 电位, 这可能是由于插入的基团转向分子内部, 暴露了分子表面的质子化氨基, 从而增加了 Zeta 电位; 革兰氏阳性菌 (李斯特菌) 所需的 CTS 最低抑菌浓度 (minimum inhibitory concentration, MIC) 为 1500

表 1 CTS 及烷基壳聚糖的粒径、Zeta 电位和抗菌数据  
Table 1 Particle size, zeta potential and antibacterial data of chitosan and alkyl chitosan

测试样品	粒径 /nm	Zeta 电位 /mV	MIC /( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )
CTS	481.5 $\pm$ 11.91	+(27.6 $\pm$ 3.66)	$\geq$ 1500
CTS 0.5-Red	170.7 $\pm$ 17.29	+(43.0 $\pm$ 0.78)	$\geq$ 1000
CTS 1.0-Red	161.0 $\pm$ 1.98	+(43.4 $\pm$ 2.52)	$\geq$ 500
CH 1.5-Red	199.8 $\pm$ 29.23	+(41.2 $\pm$ 4.56)	$\geq$ 500

$\mu\text{g/mL}$ , 而烷基壳聚糖的 MIC 在 500~1000  $\mu\text{g/mL}$  范围内, 表明仅需较小浓度的烷基壳聚糖就可对革兰氏阳性菌有较好的抑制作用。

#### 2.4 共混改性 CTS

CTS 与其他材料共混可以满足不同食品包装需求的同时, 进一步优化和改善材料的性能, 使其应用更加广泛。

##### 2.4.1 CTS 与纳米材料复合

二氧化钛纳米颗粒 ( $\text{TiO}_2$  nanoparticles, TNPs) 是氧化钛的天然形态, 具有疏水性、生物相容性、光催化性以及优异的抗菌性。光照条件下, TNPs 可产生羟基自由基和其他活性氧, 并可直接破坏细菌表面的不饱和键。当 TNPs 与完整细胞接触时, 羟基自由基会对细胞膜进行氧化攻击, 导致细菌死亡。此外, TNPs 还可与 CTS 复合增强材料的疏水性, 二者可一同作为阳离子聚合物协同抗菌, 破坏微生物膜。

Zhang X. D. 等<sup>[26]</sup>研究 CTS/TNPs 复合膜在可见光下的抗菌性时, 发现 12 h 后该复合膜对 4 种被测菌株 (大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、白色念珠菌、和黑曲霉) 的抑制率达 100%。Cheng L. 等<sup>[27]</sup>制备淀粉 (corn starch, CS) /CTS/TNPs 复合膜, 并通过琼脂扩散实验法研究其对大肠杆菌生长的影响。结果表明, CS 薄膜没有明显的抑菌圈, 而 CS/CTS 和 CS/CTS/TNPs 复合膜周围均有明显的抑菌圈, 且 CS/CTS/TNPs 复合膜的抑菌圈直径更宽。这是由于 CTS 分子结构中的氨基易与 CS 分子结构中的羟基形成氢键, 减少了 CTS 结构上氨基的可用数量, 从而抑制其与细胞膜结合, 影响 CS/CTS 膜的抗菌性; 而 CTS 与 TNPs 协同抗菌作用, 使 CS/CTS/TNPs 复合膜抗菌性增强。

氧化锌纳米颗粒 ( $\text{ZnO}$  nanoparticles, ZNPs) 可在水介质中连续释放  $\text{Zn}^{2+}$  并进入细胞膜, 在胞内与蛋白质中的巯基 ( $-\text{SH}$ ) 反应, 破坏细胞中蛋白质的空间结构, 使蛋白质失活<sup>[28]</sup>。R. Priyadarshi 等<sup>[29]</sup>制备 ZNPs/CTS 复合膜并测试其对枯草芽孢杆菌和大肠杆菌的抗菌效果。研究发现, 与纯 CTS 薄膜相比, ZNPs/CTS 复合膜对枯草杆菌和大肠杆菌具有更高的抗菌活性。另外, 随着 ZNPs 浓度的增加, 薄膜的抗菌活性也在增强, 当 ZNPs 质量分数从 0 增加到 2% 时, 枯草杆菌的抗菌活性增加了 2 倍, 大肠杆菌增加了 1.5 倍。这是由于 ZNPs 与 CTS 起到了协同

抗菌的作用。S. Yadav 等<sup>[30]</sup>开发了基于 CTS、ZNPs 和没食子酸的食品包装材料, 发现该包装材料对革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌的抗菌性都有所改善, 且与 CTS 薄膜相比, 加入 ZNPs 和没食子酸的薄膜抗菌活性有所提高。

V. K. Pandey 等<sup>[31]</sup>开发了一系列用于食品包装的 PVA/CTS/Ag NP 纤维复合纳米材料, 并测定不同组成比例的复合材料对大肠杆菌和李斯特菌的抗菌性, 结果如表 2 所示。由表可知, PVA 纳米层的抑菌效果不明显, PVA/CTS/Ag NP 对两种菌株的抑制效果最为明显, 抑菌圈直径分别达到 20, 21 mm 左右。这是由于除 CTS 外, Ag NP 也具有抗菌作用,  $\text{Ag}^+$  在接触菌体后, 直接进入细胞内, 与蛋白质中的 SH 酶反应, 使蛋白质失活, 导致菌体窒息而亡<sup>[32]</sup>。因此, 在 CTS 和 Ag NP 的协同作用下, 复合包装材料的抑菌作用更强。

表 2 纤维复合纳米材料对革兰氏阳性和阴性细菌的抗菌性

Table 2 Antibacterial property of fibrous composite nanomaterials against Gram-positive and Gram-negative bacteria

测试样品	组成比例	抑菌圈直径 /mm	
		大肠杆菌	李斯特菌
PVA 纳米层	A (100%)	0	0
PVA/CTS	A (70%) + B (30%)	16.0 $\pm$ 0.6	15.0 $\pm$ 0.4
PVA/CTS/Ag NP	A (70%) + B (30%) + Ag NP	20.0 $\pm$ 0.7	21.0 $\pm$ 0.6
CTS 薄膜	B (100%)	9.0 $\pm$ 0.5	10.0 $\pm$ 0.4

注: A 表示 PVA, B 表示 CTS。

##### 2.4.2 CTS 与植物提取物复合

CTS 与植物提取物复合不仅可以提高材料的机械性能, 也可提高抗菌性、抗氧化性等。EO 是与 CTS 复合最常见的植物提取物。EO 与菌体接触后能破坏细胞膜结构, 使得胞内  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  等重要粒子流出, 刺激细胞自溶, 从而瓦解细胞结构<sup>[33]</sup>。J. Hafsa 等<sup>[34]</sup>制备桉树精油 (eucalyptus essential oil, EPO) /CTS 活性膜, 并对其氧化性和抗菌性好坏进行测试, 以此判断它是否能作为天然活性食品膜。研究结果表明, 该膜的含水量和水溶性较低, 对 DPPH 自由基的清除活性以及大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、绿脓杆菌、白色念珠菌和副念珠菌的抗菌性明显增强。此外, CTS 与其他植物提取物的研究及其抑菌效果如表 3 所示。



表3 CTS与植物提取物的共混及其抑菌效果

Table 3 Antibacterial effect of chitosan blending with plant extracts

共混材料	复合材料性能	抑菌效果	引用文献
壳聚糖-原花青素(CTS-PA)	水溶性、拉伸强度、热稳定性、抗氧化性和抗菌性增强	有效抑制大肠杆菌、沙门氏菌、金黄色葡萄球菌和李斯特菌	[35]
壳聚糖-龙宫果皮提取物-明胶(CTS-RPE-GT)	抗菌性和抗氧化性增强	有效抑制乳酸菌、肠杆菌科	[36]
壳聚糖-纤维素-月桂酸(CC-ML)	水溶性和抗菌性增强	有效抑制单细胞核增生李斯特菌	[37]
壳聚糖-肉桂精油(CTS-CM)	抗氧化性和抗菌性增强	有效抑制酵母菌、沙门氏菌和大肠杆菌	[38]
壳聚糖-辣椒素(CTS-OC)	抗菌性、抗氧化性能、透明度和疏水性增强	有效抑制大肠杆菌、金黄色葡萄球菌	[39]
壳聚糖-蜂胶提取物-玫瑰花精油(CTS-PE-ZEO)	抗菌性和抗氧化性增强	有效抑制乳酸菌和假单胞菌	[40]
壳聚糖-柑橘柠檬精油(CTS-CEO)	阻隔性和抗菌性增强	有效抑制金黄色葡萄球菌	[41]
壳聚糖-乳链菌肽-紫苏精油(CTS-NS-PEO)	透光性、阻隔性、拉伸强度、抗菌性和抗氧化性增强	有效抑制金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、沙门氏菌	[42]
壳聚糖-柠檬草精油(CTS-LEO)	阻隔性和抗菌性增强	有效抑制大肠杆菌、沙门氏菌、蜡样芽孢杆菌和李斯特菌	[43]

### 3 CTS基抗菌食品包装材料的应用

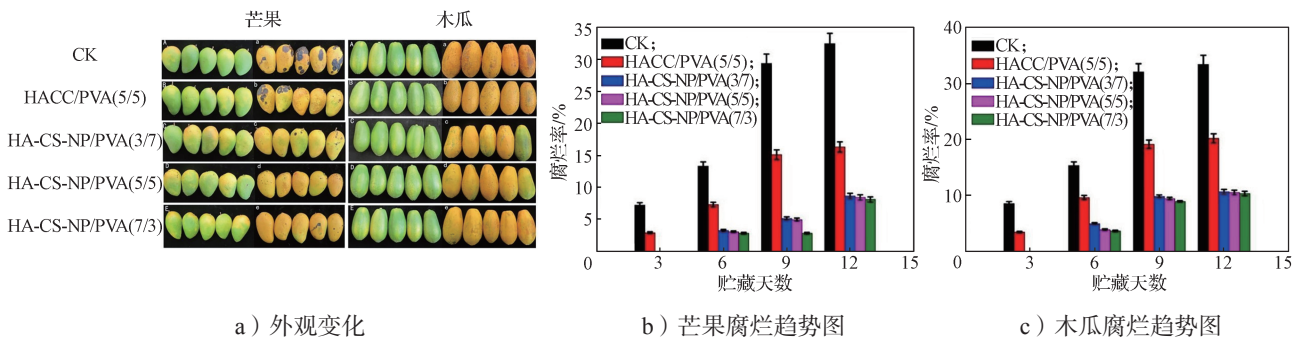
CTS分子中的氨基、羟基等亲水基团易与溶液中的氢键或其他阴离子结合形成三维网络,使得CTS具有优良的成膜性和生物相容性<sup>[44]</sup>。因此CTS通常以膜的形式应用于果蔬、肉制品等食品包装中。

#### 3.1 果蔬包装

果蔬的营养物质会因呼吸作用不断被消耗,同时产生的热量及水分又能加快果蔬的腐坏变质<sup>[45]</sup>。Yang C.等<sup>[46]</sup>制备了负载姜黄和绿茶提取物的CTS涂膜,并将其用于草莓保鲜。结果表明,在20℃条件下,该涂膜可有效抑制灰霉病菌的增殖,并将草莓的保鲜期由4d延长至8d,且对口感也没有明显影响。S. Shankar等<sup>[47]</sup>在研究CTS/EO/Ag NP复合膜对草莓货架期的影响时发现,薄膜显示出对致病菌(大肠杆菌、沙门氏菌等)具有很强的抗菌性。在保存草莓16h后,与对照组相比,大肠杆菌的活菌数降低了3.4 log CFU/mL,沙门氏菌降低了1.4 log CFU/mL。王锋等<sup>[48]</sup>在对CTS/ZNPs/褪黑素复合涂膜的保鲜抗菌机

制研究中发现,该涂膜可有效降低冷藏蔬菜水果的冷害指数和冷害率,使蔬菜水果保持较低的失重率和腐烂率,延缓呼吸速率上升,具有较好的防腐抗菌性。

Pan Q. Y.等<sup>[49]</sup>利用涂布法制备季铵盐及季磷酸盐双修饰壳聚糖(HA-CS-NP)/PVA复合膜,并测试两者配比对木瓜和芒果的保鲜性以及炭疽病菌和孢子虫这两种菌体抑制率的影响,结果如图5所示。从图5a可观察到,贮藏12d后对照组(CK)和用HACC/PVA(5/5)膜处理的芒果均明显出现黑点,而用HA-CS-NP/PVA膜处理的芒果表面光滑、起皱较小。由图5b~c可以看出,对照组芒果和木瓜前3d的腐烂率达7%~9%,而HA-CS-NP/PVA膜包覆的果实无腐烂现象;随储存时间的增加,对照组的腐烂率从9%上升至约33%,而HA-CS-NP/PVA膜包覆的两种水果腐烂率不及10%。由图5d~f也可发现,对照组有大量真菌菌落,而HA-CS-NP对两种真菌具有很好的抗菌性,且随着HA-CS-NP浓度的增加,其抗菌效果也逐渐增强。主要原因是该复合薄膜中的季铵盐基团具有较强的抗菌性,显著延缓了果实腐烂<sup>[50]</sup>。



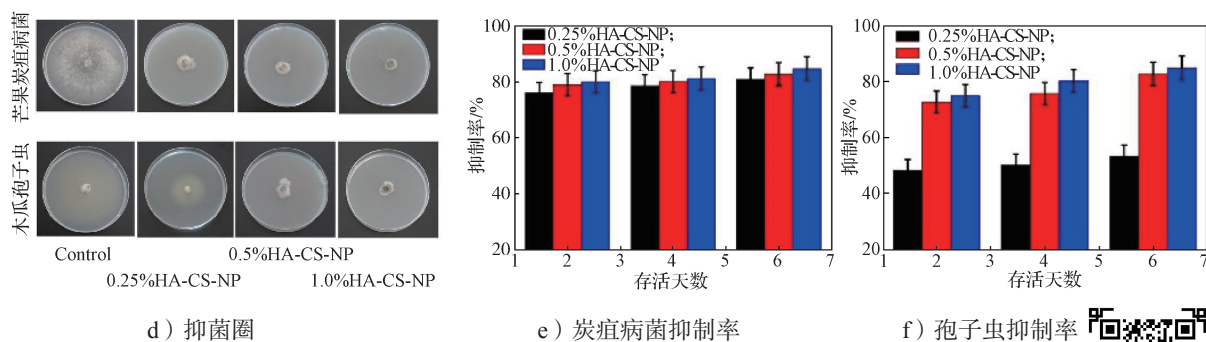


图5 不同配比 HA-CS-NP/PVA 复合膜对木瓜和芒果的保鲜性和抗菌性影响

Fig. 5 Effect of different proportions of HA-CS-NP/PVA film ratio on freshness and antibacterial properties of papaya and mango



彩图

### 3.2 肉制品包装

肉制品等生鲜机体内的水分含量大、组织脆弱，易被细菌侵入而发生腐烂变质。T. Mehdizadeh 等<sup>[40]</sup>利用 CTS、蜂胶提取物、精油制备了复合膜，该膜有效抑制鸡胸肉中微生物的生长，可将新鲜鸡胸肉的保质期延长至 16 d。Deng Z. L. 等<sup>[51]</sup>研究了纤维素纳米纤维（cellulose nanofiber, CNF）与 CTS 复合膜对新鲜牛肉饼的保鲜性，并测试了复合膜对易诺卡乳杆菌和大肠杆菌的抗菌性。研究发现，复合膜的吸水率明显低于 CNF 薄膜，表明 CTS 的掺入导致复合膜的吸水率明显降低。此外，24 h 后含有 CNF 与 CTS 的易诺卡乳杆菌和大肠杆菌培养液中细菌数量最少，易诺卡乳杆菌数量仅为 5.29 log CFU/mL，大肠杆菌数量仅为 5.24 log CFU/mL，明显少于仅含有 CNF 的培养液。由此表明，CTS 的加入增强了复合膜的抗菌性。因此，该复合膜可作为食品高湿度表面分离片，防止水分及微生物在层状食品间转移，减少水分的丢失以及微生物的迁移。Lan W. J. 等<sup>[52]</sup>利用 TNPs、红苹果渣提取物（red apple pomace extract, APE）及 CTS 开发了 TNPs/APE/CTS 复合膜，并应用于三文鱼的包装。研究发现，CTS 的游离氨基与细胞膜的相互作用，以及 TNPs 中形成的活性氧通过氧化细胞膜中的多不饱和磷脂，使复合膜具有较好的抗菌性<sup>[53]</sup>。此外，APE 中含有花青素，因而复合膜在不同的酸碱度下会显示不同颜色。因此，TNPs/APE/CTS 复合膜可用于食品的智能包装，通过颜色变化检测肉制品的新鲜度。

## 4 结语

在众多抗菌可降解材料中，CTS 是目前唯一大

量存在的正电荷碱性生物基抗菌剂，亦是塑料较为理想的替代品，更是食品包装行业的优选材料。目前，关于 CTS 的抗菌机理研究均离不开其分子结构中的氨基，它是 CTS 发挥抗菌性的主要桥梁。但 CTS 的水溶性较差，使其抗菌性受到影响。通过对 CTS 进行季铵化、羧基化等方式改性，可提高抗菌性、优化综合性能。将改性后的 CTS 应用于果蔬包装中可有效降低腐烂率，延长保质期；将其应用于肉制品包装中，在提高抗菌保鲜性的同时，降低了包装的吸水率，防止肉类水分流失，还可通过颜色变化来反映肉制品的新鲜度。改性 CTS 不仅扩大 CTS 在食品包装行业的应用，还使食品包装向着安全化、功能化、智能化方向发展。但在研究过程中也出现一些难题，如复合材料的水溶性提高而拉伸强度减弱；CTS 抗菌纸的抗菌作用不稳定、效期短，抗菌作用随时间的延长而衰减等。在未来抗菌材料的研究过程中，稳定性、抗菌持久性是需要重点解决的问题。

### 参考文献:

- [1] YAN D Z, LI Y Z, LIU Y L, et al. Antimicrobial Properties of Chitosan and Chitosan Derivatives in the Treatment of Enteric Infections[J]. *Molecules*, 2021, 26(23): 7136.
- [2] 隋振全, 毛金超, 徐桂云, 等. 天然生物质材料的制备、性质与应用 (I): 自然界唯一的碱性多糖: 甲壳素/壳聚糖 [J]. *日用化学工业*, 2022, 52(1): 7-14.
- SUI Zhenquan, MAO Jinchao, XU Guiyun, et al. Preparation, Properties and Applications of Natural Biomass Materials (I): The Unique Alkaline Polysaccharide in Nature: Chitin/Chitosan[J]. *China Surfactant Detergent & Cosmetics*, 2022, 52(1): 7-14.

- [3] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品添加剂 脱乙酰甲壳素(壳聚糖): GB 29941—2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013: 1-5. National Health and Family Planning Commission of the PRC. National Standards for Food Safety, Food Additive: Deacetylation of Chitin (Chitosan): GB 29941—2013[S]. Beijing: Standards Press of China, 2013: 1-5.
- [4] 中华人民共和国农业农村部. 甲壳素、壳聚糖: SC/T 3403—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018: 1-4. Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the PRC. Chitin, Chitosan: SC/T 3403—2018[S]. Beijing: Standards Press of China, 2018: 1-4.
- [5] 张莉, 陈蕴智, 滕玉红, 等. 壳聚糖-原花青素高抗氧化抑菌薄膜的研究[J]. 包装工程, 2020, 41(15): 103-109.  
ZHANG Li, CHEN Yunzhi, TENG Yuhong, et al. Chitosan-Procyanidine Antibacterial Film with High Antioxidant Activity[J]. Packaging Engineering, 2020, 41(15): 103-109.
- [6] 侯静静. 纳米木质素/壳聚糖功能材料的构筑及性能研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2021.  
HOU Jingjing. Study on the Construction and Performance of Nano-Lignin/Chitosan Functional Materials[D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2021.
- [7] GALVÁN MÁRQUEZ I, AKUAKU J, CRUZ I, et al. Disruption of Protein Synthesis as Antifungal Mode of Action by Chitosan[J]. International Journal of Food Microbiology, 2013, 164(1): 108-112.
- [8] 赖南君, 蒋茜, 陈明珠, 等. 壳聚糖改性聚合物应用评价及生物降解性探究[J]. 石油化工, 2022, 51(6): 647-652.  
LAI Nanjun, JIANG Qian, CHEN Mingzhu, et al. Application Evaluation and Biodegradability of Chitosan Modified Polymer[J]. Petrochemical Technology, 2022, 51(6): 647-652.
- [9] CAZÓN P, VÁZQUEZ M. Applications of Chitosan as Food Packaging Materials[J]. Sustainable Agriculture Reviews, 2019, 36(3): 81-123.
- [10] HOSSEINNEJAD M, JAFARI S M. Evaluation of Different Factors Affecting Antimicrobial Properties of Chitosan[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 85: 467-475.
- [11] MORAN H B T, TURLEY J L, ANDERSSON M, et al. Immunomodulatory Properties of Chitosan Polymers[J]. Biomaterials, 2018, 184: 1-9.
- [12] WANG C J, CHANG T, DONG S, et al. Biopolymer Films Based on Chitosan/Potato Protein/Linseed Oil/ZnO NPs to Maintain the Storage Quality of Raw Meat[J]. Food Chemistry, 2020, 332: 127375.
- [13] BENHABILES M S, SALAH R, LOUNICI H, et al. Antibacterial Activity of Chitin, Chitosan and Its Oligomers Prepared from Shrimp Shell Waste[J]. Food Hydrocolloids, 2012, 29(1): 48-56.
- [14] 时铭泽, 金政, 舒建洪, 等. 壳聚糖及其衍生物作为药物及疫苗载体研究进展[J]. 生物技术, 2022, 32(3): 373-379, 320.  
SHI Mingze, JIN Zheng, SHU Jianhong, et al. Review on Chitosan and Its Derivatives as Drug and Vaccine Carriers[J]. Biotechnology, 2022, 32(3): 373-379, 320.
- [15] NEGM N A, HEFNI H H H, ABD-ELAAL A A A, et al. Advancement on Modification of Chitosan Biopolymer and Its Potential Applications[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 152: 681-702.
- [16] CHEN Q Z, QI Y, JIANG Y W, et al. Progress in Research of Chitosan Chemical Modification Technologies and Their Applications[J]. Marine Drugs, 2022, 20(8): 536.
- [17] XU T, XIN M H, LI M C, et al. Synthesis, Characteristic and Antibacterial Activity of N, N, N-Trimethyl Chitosan and Its Carboxymethyl Derivatives[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 81(4): 931-936.
- [18] MIN T T, ZHU Z, SUN X L, et al. Highly Efficient Antifogging and Antibacterial Food Packaging Film Fabricated by Novel Quaternary Ammonium Chitosan Composite[J]. Food Chemistry, 2020, 308: 125682.
- [19] ANITHA A, DIVYA RANI V V, KRISHNA R, et al. Synthesis, Characterization, Cytotoxicity and Antibacterial Studies of Chitosan, O-Carboxymethyl and N, O-Carboxymethyl Chitosan Nanoparticles[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 78(4): 672-677.
- [20] KURNIASIH M, CAHYATI T, DEWI R S. Carboxymethyl Chitosan as an Antifungal Agent on Gauze[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 119: 166-171.
- [21] ZOU P F, LEE W H, GAO Z Q, et al. Wound Dressing from Polyvinyl Alcohol/Chitosan Electrospun Fiber Membrane Loaded with OH-CATH30 Nanoparticles[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 232: 115786.
- [22] LING Y Z, LUO Y Q, LUO J W, et al. Novel Antibacterial Paper Based on Quaternized Carboxymethyl Chitosan/Organic Montmorillonite/Ag NP Nanocomposites[J]. Industrial Crops and Products, 2013, 51: 470-479.
- [23] RABEA E I, EL BADAWY M, ROGGE T M, et al. Enhancement of Fungicidal and Insecticidal Activity by Reductive Alkylation of Chitosan[J]. Pest Management Science, 2006, 62(9): 890-897.



- [24] CHEN W C, CHIEN H W. Enhancing the Antibacterial Property of Chitosan Through Synergistic Alkylation and Chlorination[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 217: 321–329.
- [25] PAULA H C B, SILVA R B C, SANTOS C M, et al. Eco-Friendly Synthesis of an Alkyl Chitosan Derivative[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 163: 1591–1598.
- [26] ZHANG X D, XIAO G, WANG Y Q, et al. Preparation of Chitosan-TiO<sub>2</sub> Composite Film with Efficient Antimicrobial Activities Under Visible Light for Food Packaging Applications[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 169: 101–107.
- [27] CHENG L, HAO Y L, SONG X S, et al. Effects of Chitosan and Nano Titanium Dioxide on the Mechanical, Physicochemical and Antibacterial Properties of Corn Starch Films[J]. Journal of Macromolecular Science: Part B, 2021, 60(8): 616–630.
- [28] SHAHABI-GHAHFARROKHI I, BABAEI-GHAZVINI A. Using Photo-Modification to Compatibilize Nano-ZnO in Development of Starch-Kefiran-ZnO Green Nanocomposite as Food Packaging Material[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 124: 922–930.
- [29] PRIYADARSHI R, NEGI Y S. Effect of Varying Filler Concentration on Zinc Oxide Nanoparticle Embedded Chitosan Films as Potential Food Packaging Material[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2017, 25(4): 1087–1098.
- [30] YADAV S, MEHROTRA G K, DUTTA P K. Chitosan Based ZnO Nanoparticles Loaded Gallic-Acid Films for Active Food Packaging[J]. Food Chemistry, 2021, 334: 127605.
- [31] PANDEY V K, UPADHYAY S N, NIRANJAN K, et al. Antimicrobial Biodegradable Chitosan-Based Composite Nano-Layers for Food Packaging[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 157: 212–219.
- [32] SHARMA B, RANI S P, SWAMI A. Efficacy of Synthesized Amidoximated Acrylic Copolymer Membrane Treated with Nano Silver Particles for Its Antibacterial Property[J]. Materials Science, 2021, 8(3): 1389–1399.
- [33] ZHU Y L, LI C Z, CUI H Y, et al. Encapsulation Strategies to Enhance the Antibacterial Properties of Essential Oils in Food System[J]. Food Control, 2021, 123: 107856.
- [34] HAFSA J, ALI SMACH M, BEN KHEDHER M R, et al. Physical, Antioxidant and Antimicrobial Properties of Chitosan Films Containing *Eucalyptus Globulus* Essential Oil[J]. LWT - Food Science and Technology, 2016, 68: 356–364.
- [35] BI F Y, ZHANG X, BAI R Y, et al. Preparation and Characterization of Antioxidant and Antimicrobial Packaging Films Based on Chitosan and Proanthocyanidins[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 134: 11–19.
- [36] NAGARAJAN M, RAJASEKARAN B, BENJAKUL S, et al. Influence of Chitosan-Gelatin Edible Coating Incorporated with Longkong Pericarp Extract on Refrigerated Black Tiger Shrimp (*Penaeus Monodon*)[J]. Current Research in Food Science, 2021, 4: 345–353.
- [37] LOTFI M, TAJIK H, MORADI M, et al. Nanostructured Chitosan/ Monolaurin Film: Preparation, Characterization and Antimicrobial Activity Against *Listeria Monocytogenes* on Ultrafiltered White Cheese[J]. LWT, 2018, 92: 576–583.
- [38] BASAGLIA R R, PIZATO S, SANTIAGO N G, et al. Effect of Edible Chitosan and Cinnamon Essential Oil Coatings on the Shelf Life of Minimally Processed Pineapple (*Smooth Cayenne*)[J]. Food Bioscience, 2021, 41: 100966.
- [39] AKYUZ L, KAYA M, MUJTABA M, et al. Supplementing Capsaicin with Chitosan-Based Films Enhanced the Anti-Quorum Sensing, Antimicrobial, Antioxidant, Transparency, Elasticity and Hydrophobicity[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 115: 438–446.
- [40] MEHDIZADEH T, MOJADDAR LANGROODI A. Chitosan Coatings Incorporated with Propolis Extract and *Zataria Multiflora* Boiss Oil for Active Packaging of Chicken Breast Meat[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 141: 401–409.
- [41] DE OLIVEIRA FILHO J G, DE DEUS I P B, VALADARES A C F, et al. Chitosan Film with Citrus Limonia Essential Oil: Physical and Morphological Properties and Antibacterial Activity[J]. Colloids and Interfaces, 2020, 4(2): 18.
- [42] WANG H S, GUO L, LIU L, et al. Composite Chitosan Films Prepared Using Nisin and *Perilla Frutescense* Essential Oil and Their Use to Extend Strawberry Shelf Life[J]. Food Bioscience, 2021, 41: 101037.
- [43] LYN F H, NUR HANANI Z A. Effect of Lemongrass (*Cymbopogon Citratus*) Essential Oil on the Properties of Chitosan Films for Active Packaging[J]. Journal of Packaging Technology and Research, 2020, 4(1): 33–44.
- [44] 李莹, 杨欣悦, 王雪羽, 等. 壳聚糖基复合膜的成膜机理和特性研究进展[J]. 食品工业科技, 2022, 43(7): 430–438.
- LI Ying, YANG Xinyue, WANG Xueyu, et al. Research Progress on the Film-Forming Mechanism and Characteristics of Chitosan-Based Composite

- Membranes[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(7): 430-438.
- [45] 张 棋, 王春红. 壳聚糖与植物提取物复配在食品保鲜中的应用研究进展[J]. 现代食品, 2021(24): 78-81, 94.  
ZHANG Qi, WANG Chunhong. Research Progress in the Application of Chitosan-Plant Extracts Compound in Food Preservation[J]. Modern Food, 2021(24): 78-81, 94.
- [46] YANG C, LU J H, XU M T, et al. Evaluation of Chitosan Coatings Enriched with Turmeric and Green Tea Extracts on Postharvest Preservation of Strawberries[J]. LWT, 2022, 163: 113551.
- [47] SHANKAR S, KHODAEI D, LACROIX M. Effect of Chitosan/Essential Oils/Silver Nanoparticles Composite Films Packaging and Gamma Irradiation on Shelf Life of Strawberries[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 117: 106750.
- [48] 王 锋, 赵旗峰, 张晓萍, 等. 壳聚糖-纳米 ZnO-褪黑素复合涂膜对黄瓜冷害的影响及其机制研究[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(9): 201-207.  
WANG Feng, ZHAO Qifeng, ZHANG Xiaoping, et al. Effect of Chitosan-Nano-ZnO-Melatonin Composite Coating on Cucumber Chilling Injury and Mechanism[J]. Food and Fermentation Industries, 2022, 48(9): 201-207.
- [49] PAN Q Y, ZHOU C, YANG Z M, et al. Preparation and Characterization of Chitosan Derivatives Modified with Quaternary Ammonium Salt and Quaternary Phosphate Salt and Its Effect on Tropical Fruit Preservation[J]. Food Chemistry, 2022, 387: 132878.
- [50] XIA C F, FU B Q, ZHANG X, et al. Chitosan Quaternary Ammonium Salt Induced Mitochondrial Membrane Permeability Transition Pore Opening Study in a Spectroscopic Perspective[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 165: 314-320.
- [51] DENG Z L, JUNG J, ZHAO Y Y. Development, Characterization, and Validation of Chitosan Adsorbed Cellulose Nanofiber (CNF) Films as Water Resistant and Antibacterial Food Contact Packaging[J]. LWT - Food Science and Technology, 2017, 83: 132-140.
- [52] LAN W J, WANG S Y, ZHANG Z J, et al. Development of Red Apple Pomace Extract/Chitosan-Based Films Reinforced by TiO<sub>2</sub> Nanoparticles as a Multifunctional Packaging Material[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 168: 105-115.
- [53] ENGİNLER OZLEN R H, ELIGUZELOGLU DALKILIC E, KUCUKYILDIRIM B O, et al. Effect of Titanium Dioxide Nanotubes on the Mechanical and Antibacterial Properties of the Low-Viscosity Bulk-Fill Composite[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2022, 36(16): 1727-1744.

(责任编辑: 李玉华)

## Research Progress in Modified Chitosan-Based Antibacterial Food Packaging Materials

CHEN Jinghua, LIN Min, DUAN Zhenli, REN Yifu, JIN Jiale, LI Kaiqi

(College of Communication and Art Design, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

**Abstract:** As a green and natural packaging material, chitosan is an ideal substitute for plastics and a preferred functional material in food packaging industry. In order to reflect its antimicrobial application value, the antimicrobial mechanism of chitosan was combed firstly before the factors affecting antimicrobial properties were analyzed. It was found that the antibacterial activity of chitosan was not only related to its molecular structure, but also to its relative molecular weight, degree of deacetylation and external environment. In addition, by summarizing the modification method to improve the antibacterial function of chitosan and its application in edibles such as fruits and vegetables and meat, it was shown that modified chitosan has enhanced the antimicrobial properties as well as improved barrier properties and mechanical properties. More importantly, the packaging materials had antibacterial and preservation properties in food packaging. In conclusion, the modified chitosan-based antimicrobial food packaging materials were reviewed, with a view to providing theoretical basis and research ideas for the preparation of green antibacterial food packaging materials, and promoting the development and application of functional food packaging materials as well.

**Keywords:** chitosan; modification; antibacterial mechanism; food packaging materials