

抗菌材料在果蔬采后病害控制中的应用研究进展

黄余年^{1,2,3}, 张维^{1,2,3}, 张群^{1,2,3}, 李高阳^{1,2,3}, 朱向荣^{1,2,3,*}, 单杨^{1,2,3}

(1.湖南大学研究生院隆平分院,湖南长沙 410081;

2.湖南省农业科学院农产品加工研究所,湖南长沙 410125;

3.果蔬贮藏加工与质量安全湖南省重点实验室,湖南长沙 410125)

摘要:抗菌材料是近年来发展的新型保鲜材料,因其优良的抗菌活性和广阔的应用潜能而成为研究的热点之一。本文首先阐述了无机抗菌材料、有机抗菌材料和复合抗菌材料的主要作用物质及其作用机理,然后着重介绍了各类型抗菌材料在果蔬采后病害控制领域的研究进展,最后对抗菌材料的发展进行了分析和展望,以期对果蔬采后抗菌保鲜材料的进一步研究开发提供借鉴。

关键词:抗菌材料,果蔬,病害控制,采后衰老,品质保持

Application of Antibacterial Materials in Postharvest Diseases Control of Fruits and Vegetables

HUANG Yu-nian^{1,2,3}, ZHANG Wei^{1,2,3}, ZHANG Qun^{1,2,3}, LI Gao-yang^{1,2,3}, ZHU Xiang-rong^{1,2,3,*}, SHAN Yang^{1,2,3}

(1.Longping Branch Graduate School, Hunan University, Changsha 410081, China;

2.Institute of Agricultural Products Processing, Hunan Academy of Agricultural Sciences, Changsha 410125, China;

3.Hunan Key Lab of Fruit and Vegetable Storage, Processing, Quality and Safety, Changsha 410125, China)

Abstract: Antibacterial material is a new kind of fresh-keeping material developed in recent years. This article first expounded the inorganic antibacterial materials, organic antibacterial material and composite material and its mechanism of action, the main function of antibacterial material and all kinds of antibacterial materials research progress in the field of control postharvest diseases of fruits and vegetables are emphatically introduced, and finally the development of antibacterial materials are analyzed and prospected, so as to further research and development of antibacterial fresh fruits and vegetables postharvest materials for reference.

Key words: antibacterial materials; fruits and vegetables; disease control; postharvest aging; quality maintenance

中图分类号: TS255.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2020)18-0360-08

doi:10.13386/j.issn1002-0306.2020.18.056

引文格式: 黄余年, 张维, 张群, 等. 抗菌材料在果蔬采后病害控制中的应用研究进展[J]. 食品工业科技, 2020, 41(18): 360-367.

果蔬中含有丰富的营养物质,在保障人们饮食健康方面起着关键的作用^[1]。随着全球健康饮食推动,消费者生活方式改变以及零售市场进步,人们对新鲜、绿色和健康果蔬的需求日益增加^[2]。但果蔬采后在贮藏过程中会遭受不同程度的病害,主要包括生理性病害(冷害、气害)和侵染性病害(病原微生物侵染)^[3]。据估计,我国每年因病原微生物侵染所导致的果蔬损耗高达10%~20%左右^[4],如何抑制或杀灭病原微生物已经成为了全球关注的问题^[5]。

果蔬采后侵染性病害是由病原微生物在果蔬田间生长发育期寄主而后发生侵染所引起的,另外果蔬采后运输贮藏过程中的交叉感染也是引起侵染性病害的原因^[6]。大多数果蔬表皮组织间存在孔隙、以及运输不当造成的伤口,方便了病原微生物通过果蔬表皮入侵内部果肉组织^[7],加重了果蔬采后侵染性病害程度。目前,控制果蔬采后侵染性病害的主要方法是采前喷洒农药和采后降低贮藏温度,但农药的过多使用会造成农药残留严重超标,危害人们的

收稿日期:2019-08-29

作者简介:黄余年(1995-),女,硕士研究生,研究方向:果蔬加工及贮藏研究,E-mail:Huangyuyu1202@163.com。

*通讯作者:朱向荣(1978-),男,博士,副研究员,研究方向:果蔬加工及贮藏研究,E-mail:xiangrongchu@163.com。

基金项目:国家“十三五”重点研发计划(2017YFD0401303);长株潭国家自主创新示范区专项(2018XK2006);湖南省知识产权战略化项目(2018Z066M);湖南省农业科学院科技创新项目(2019TD04,2018ZD04-1,2017JC67)。

健康,且长期过多使用农药会使病原微生物产生耐药性,大大降低病害防治的效果^[8]。

抗菌材料是将抗菌剂添加到普通材料(塑料、陶瓷、涂料和纤维等)中制成的新型功能性材料,本身具有杀菌、抑菌的功能^[9]。抗菌材料起作用的核心物质是抗菌剂,能对病原微生物产生破坏作用,使抗菌材料产生抑菌效果^[10]。果蔬易受到病原微生物的侵害,从而软化、褐变和腐烂,失去食用价值;而抗菌材料具有抑制病原微生物的作用,延长果蔬的货架期,因此,近年来抗菌材料在果蔬保鲜领域引起了越来越多的关注。抗菌材料不仅本身具有抑制或杀灭果蔬表面病原微生物的作用,同时可以有效减少化学药物的使用,满足消费者的健康生活需求,在果蔬采后侵染性病害控制领域的应用具有重要意义。本文主要对抗菌材料的作用机理及其在果蔬病害控制中的应用进行叙述。

1 抗菌材料分类及作用机理

抗菌材料是一类具有控制病原微生物侵染作用的新型保鲜材料^[11-14],研究发现抗菌材料分为无机抗菌材料、有机抗菌材料和复合抗菌材料这三大类^[15-17]。

1.1 无机抗菌材料及其抗菌机理

无机抗菌材料是以无机抗菌剂为主要作用物质的功能性材料,将具有抗菌作用的无机物质固定在载体中而制成的无机抗菌剂^[18]。常用的无机抗菌物质种类主要有金属及其离子,但由于有较高毒性、有颜色或抗菌能力较低等原因,极大的减少了可使用的金属种类^[19]。目前无机抗菌剂研究的热点主要有金属离子型(Ag^+)^[20-21]和光催化型(TiO_2)^[22-23]。如图1所示, Ag^+ 从装载银的玻璃抗菌材料中溶出,然后进入大肠杆菌体内;通过观察透射电镜和切片样品的方法,发现 Ag^+ 攻击细菌细胞壁、细胞核和细胞质,并在菌体内产生空泡变性,导致大肠杆菌死亡^[24]。 TiO_2 的抗菌作用需要紫外光照射引发,有研究报道 TiO_2 的光催化活性机理,证明了光催化活性机理过程中产生OH自由基,OH基团有较高的氧化活性^[25],可以损害细菌细胞壁、细胞膜,使细菌生理代谢异常而死亡^[26]。无机抗菌材料具有它特有的应用优势,但同时也存在一些实际问题,限制了其应用范围,如银易氧化变色、二氧化钛需要紫外线照射且抗冻效果较差^[27]等。

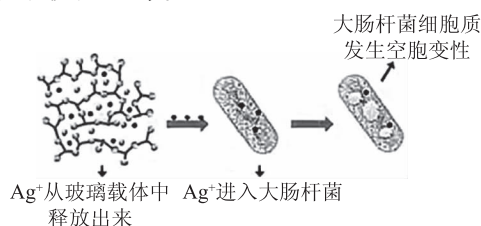


图1 玻璃载银抗菌材料对大肠杆菌作用机理研究^[24]

Fig.1 A possible mechanism of Ag-doped glass antimicrobial material against *E. coli*

1.2 有机抗菌材料及其抗菌机理

与无机抗菌材料相比,有机抗菌材料有更长的

应用时间和更成熟的发展历程^[28],有机抗菌材料可分为低分子有机抗菌材料、高分子有机抗菌材料、天然有机抗菌材料^[29]。

1.2.1 合成有机抗菌材料

1.2.1.1 低分子有机抗菌材料 低分子有机抗菌材料起核心作用的物质是低分子有机抗菌剂,相对分子量较小,主要包括季铵盐类、季磷盐、卤化物类等。季铵盐化合物带正电,对带负电的细菌有吸附作用,进而破坏细菌的结构,产生杀菌作用^[30]。Dong等^[31]通过抗真菌实验分析认为,季铵盐化合物可破坏细菌细胞的结构完整性和形态,导致细胞内含物的释放,引起线粒体功能障碍和产生基因组DNA的干扰,抑制菌核的形成,从而达到抗菌作用。

季磷盐与季铵盐的结构不同,季磷盐吸附带负电荷菌体的能力更强^[32],具有更好的抗菌活性。Pugachev等^[32]利用化学方法成功合成了多种季磷盐,发现它们对金黄色葡萄球菌和表皮葡萄球菌有抑菌效果,其抗菌作用机制可能与细菌的细胞渗透、基因组及质粒DNA的相互作用有关。低分子有机抗菌材料的功能性抗菌基团均为带正电的阳离子,但毒性较高、耐热性差的问题限制了它们的应用范围^[33]。

卤化物类中的N-卤胺是一种以氮官能团共价结合卤素(主要是氯)为特征的抗菌基团^[34]。N-卤胺基团每次接触氯源时就具有再生抗菌的特性,提供持久的抗菌活性^[35]。据报道,N-卤胺对包括细菌、真菌、病毒在内的多种微生物具有抗菌活性,并能阻止细菌生物膜的形成^[36]。虽然它们的确切失活机制尚未得到证实,但人们普遍认为有两种作用模式,一种是结合卤素的微生物膜被直接氧化,另一种是游离卤素的渗透,它会破坏微生物内部的重要生物分子^[37]。

1.2.1.2 高分子有机抗菌材料 与低分子有机抗菌材料相比,高分子有机抗菌材料分子量增大、电荷密度提高、细菌表面膜的吸附和结合能力增强,因此抗菌性能相对较好。常丽^[33]利用化学改性法和离子交换法制得一系列高分子季磷盐改性聚丙烯腈抗菌纤维,其抗菌机理如图2所示。首先细菌吸附到纤维表面,然后所载的季磷盐官能团发挥其抗菌作用,季磷盐官能团带正电能中和细菌表面的负电荷,且季磷盐中的疏水性官能团与细胞膜结合,影响细胞膜的结构,从而使细菌表面由亲水性变为疏水性;由于细菌细胞表面的疏水性增加,使细菌细胞聚集成团,减少了细菌细胞从环境中摄取营养物质的途径,影响生长发育,并且季磷盐官能团作用后改变了细胞膜的通透性,造成细胞内容物溶出,甚至还降低胞内酶的活性、干扰蛋白质的合成等,最后细菌自身系统难以运作而死亡。高分子抗菌材料由于分子量增大和分子结构变得更为复杂(含有长链或甚至有空间网状结构),因而溶解性一般很差,限制了它的应用^[38]。

1.2.2 天然有机抗菌材料 天然有机抗菌剂的使用历史最长,是人类最早应用于抗菌材料^[39]。由于获取源的不同,天然有机抗菌材料可以分为植物源天

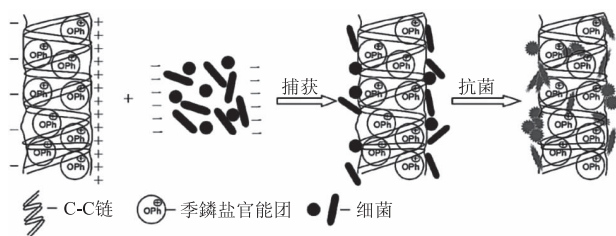
图2 季磷盐改性聚丙烯腈抗菌纤维抗菌机理^[33]

Fig.2 Antimicrobial mechanism of polyacrylonitrile antibacterial fibers modified with quaternary phosphonium salt

然有机抗菌材料、动物源天然有机抗菌材料和微生物源天然有机抗菌材料^[40]。针对天然有机抗菌材料的机理研究,研究较多的是天然有机抗菌剂壳聚糖和植物精油。壳聚糖获取途径多,对人体和环境无毒无害,且具有良好的生物相容性、成膜性和吸附性等优点,扩大了壳聚糖的应用范围^[41]。Li等^[42]通过测定电导率,表明没食子酸化的壳聚糖破坏了细菌细胞的完整性,诱导细胞内成分的释放,最终引起细菌细胞凋亡。天然有机抗菌材料较为安全^[43],但抗菌能力较弱、抗菌效率较低,其应用受到了一定的限制^[44]。大量研究表明,植物精油具有抗菌活性,但其作用机制尚不完全清楚^[45]。植物精油抗菌活性的几种机制已被提出,包括病原微生物细胞膜脂层的分离、细胞酶系统的破坏和细菌遗传物质的破坏等^[46]。

1.3 复合抗菌材料抗菌机理

有机抗菌材料 and 无机抗菌材料具有优点的同时也存在缺点,如有机抗菌剂材料具有杀菌迅速和抗菌广谱等优点,也有耐热性差、毒性大等缺点^[47]。目前,国内外在复合抗菌材料方面的研究主要有无机与无机、有机与无机和有机与有机这三种形式。这类复合抗菌材料具有有机抗菌材料杀菌迅速和抗菌广谱的优点,也兼有无机抗菌材料的稳定性,且在单用的基础上抗菌性能更加优化。

Biao等^[48]利用水热法合成了壳聚糖(Chitosan, CS)功能化纳米银颗粒,通过扫描电镜下观察CS-Ag处理前后的菌株的表面结构,如图3所示。图3A、3C、3E中,对照组中所有菌株完整的细胞膜呈现光滑的表面;图3B、3D、3F中,经CS-Ag处理后,带正电的CS-Ag能与带负电的菌体细胞膜相结合,细胞膜表面发生萎缩、内陷和破坏。复合抗菌材料比单一抗菌材料的抗菌活性更高,Ramin等^[49]以薄荷叶提取物为稳定剂,制备ZnO和ZnO/CuO的纳米复合材料,并探究其抗菌活性,发现质量比为10% ZnO/CuO纳米复合材料的抗菌活性最高,与细菌细胞膜被破坏有关。

2 抗菌材料在采后果蔬病害中的应用研究

随着科技的进步,新型抗菌材料的研究与开发得到了迅速发展,抗菌材料在果蔬采后病害控制方面的应用得越来越广泛。抗菌材料的制备主要是通过以下几种方法:a.将抗菌剂直接混合到包装原料中,制成聚乙烯包装膜、聚丙烯包装膜等;b.将抗菌剂直接混合到膜基质中,涂抹后覆盖在食品表面,制成薄膜;c.抗菌剂微胶囊化后的包装材料^[50]。以植物精

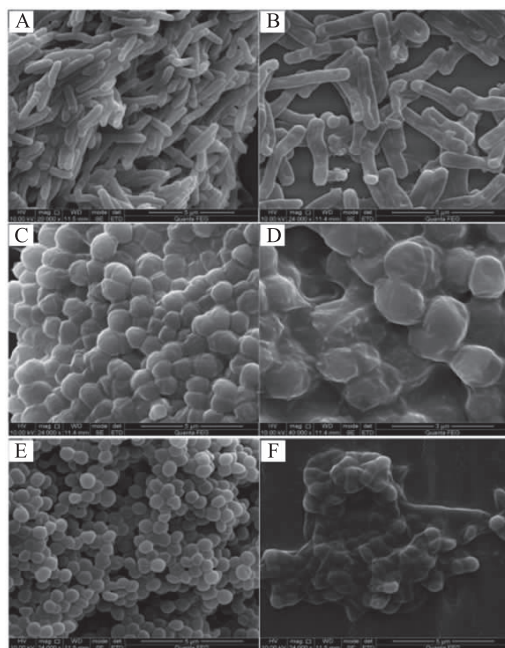
图3 细菌菌株的扫描电镜图^[48]

Fig.3 SEM images of the bacterial strains

注:A:大肠杆菌;B:大肠杆菌CS-Ag处理后;
C:金黄色葡萄球菌;D:金黄色葡萄球菌CS-Ag处理后;E:白念珠菌;F:白念珠菌CS-Ag处理后。

油为例,制备了含有肉桂精油、牛至精油和丁香精油的聚丙烯和聚乙烯包装膜,这两种膜都有抗真菌活性^[51]。还发现将丁香精油加入到明胶-壳聚糖膜基质中,包覆食品能有效地保护食品免受革兰氏阴性菌的侵害,使其保存期延长^[52]。由于精油易挥发,有研究者采用喷雾干燥法制备牛至精油微胶囊,发现牛至精油微胶囊具有较高的抗氧化和抗菌活性^[53]。本文根据抗菌材料的特性进行了分类,并对具体的应用进行了归纳总结,如表1所示。

2.1 无机抗菌材料的应用

无机抗菌材料对很多细菌都有抗菌活性,具有广谱抗菌性;抗菌剂可以在细菌表面或者进入细菌内进行作用,然后表现出明显的抗菌活性^[54]。无机抗菌材料已广泛应用于果蔬保鲜领域,其中以银和氧化锌类抗菌材料应用较多。体外研究证明,银和氧化锌对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、枯草芽孢杆菌、铜绿假单胞菌等^[55-58]均表现出抗菌活性。Cerrillo等^[59]采用离子交换法合成了银沸石,将银沸石掺入涂料中包覆柑橘能显著控制柑橘采后绿霉病,发现当银含量较低且不产生植物毒性作用的情况下,孔径最大、硅铝比最高的沸石具有较好的抗菌效果。Costa等^[60]用银纳米粒子制成涂层处理鲜切胡萝卜,发现腐败微生物细胞负荷始终低于选择的微生物阈值,活性涂层的样品感官质量更好。

氧化锌的抗菌活性与颗粒大小和浓度有关,一般来说,颗粒粒径越小,浓度越大,抗菌活性越强^[61]。Sogvar等^[62]采用不同质量浓度(0.03%、0.07%和0.5%)的纳米氧化锌涂层草莓对其保鲜,发现含有质量浓度0.5%的纳米氧化锌涂层在延缓成熟和减少

表1 抗菌材料的种类与应用
Table 1 Categories and application of antibacterial materials

种类	主要作用抑菌剂	果蔬种类	有害菌	参考文献
无机 抗菌材料	银沸石	柑橘	洋地黄青霉	Cerrillo 等 ^[59]
	银纳米粒子	胡萝卜	嗜中温菌、嗜冷菌、肠杆菌、 假单胞菌、酵母菌、霉菌	Costa 等 ^[60]
	氧化锌纳米粒子	草莓	嗜中温菌、酵母菌、霉菌	Sogvar 等 ^[62]
	氧化锌纳米粒子	菠菜	李斯特菌	Beak 等 ^[63]
	壳聚糖	葡萄	金黄色葡萄球菌、单核增生李斯特菌、假单 胞菌、铜绿假单胞菌、沙门氏菌、大肠杆菌	Castelo 等 ^[69]
有机 抗菌材料	壳聚糖	蓝莓	富克葡萄孢盘菌	Jiang 等 ^[70]
	壳聚糖	草莓	大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、灰霉、根霉	Liu 等 ^[71]
	肉桂精油	番茄	大肠杆菌 O157: H7、酿酒酵母	Gherardi 等 ^[76]
	百里香精油	甜瓜	单核增生李斯特菌、金黄色葡萄球菌、 伤寒沙门氏菌和 O157: H7 大肠杆菌	Sarengaowa 等 ^[77]
	百里香精油	长叶莴苣	嗜中温菌、嗜冷菌、肠杆菌、酵母菌、霉菌	Viacava 等 ^[78]
	紫苏精油	草莓	大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、枯草杆菌	Li 等 ^[79]
	牛至精油	卷心莴苣	菊迪基氏菌、霉菌、酵母菌、总嗜中好氧菌	Chang 等 ^[80]
	丁香精油	桃	灰霉菌和链格孢菌	Yang 等 ^[81]
	季铵盐和壳聚糖	草莓	大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和灰霉菌	Min 等 ^[85]
	壳聚糖和薄荷精油	芒果	炭疽病菌	Oliveira 等 ^[86]
复合 抗菌材料	壳聚糖和薄荷精油	草莓	单核增生李斯特菌	Shahbazi 等 ^[87]
	牛至精油和迷迭香精油	李子	匍枝根霉	Andrade 等 ^[90]
	壳聚糖和氧化锌	秋葵	细菌、真菌	Laila 等 ^[91]
	壳聚糖和二氧化硅	葡萄	灰霉菌	Khamis 等 ^[92]

微生物种群数量方面效果最好,且草莓的微生物生长、品质、营养成分和抗氧化活性等方面均有所改善。除将氧化锌制成涂层包覆在水果上,还可以制成复合膜,Beak 等^[63]将氧化锌纳米粒子(ZnO)加入到橄榄牙鲜骨明胶(OBG)膜基材料中,制备出纳米复合膜,膜包装新鲜菠菜贮藏一周后,OBG-ZnO 薄膜对菠菜上李斯特菌具有抗菌活性,而且不影响菠菜维生素 C 含量下降。

2.2 有机抗菌材料的应用

2.2.1 合成有机抗菌材料 合成有机抗菌材料作用物质主要是季铵盐、季磷盐和卤化物等,及其它们的高分子有机抗菌剂。季铵盐和季磷盐的作用方式可以概括为三个步骤:吸附、穿透、破膜^[64],然后产生抗菌活性,它们的抗菌速度快,但由于不能持久抗菌的缺陷,所以使用量较大^[38],且毒性较强限制了它在果蔬保鲜领域的应用,现有的研究主要应用在机械表面、食品加工厂的器械除菌方面。卤化物中研究较多的是卤胺,它杀菌高效且具有再生抗菌活性的特性^[35],毒性相对较低,但出于食品的各方面考虑这类物质在果蔬保鲜方面应用较少,它主要应用于在功能纤维和纺织品、水处理、医疗卫生、防生化武器等领域^[65]。

高分子有机抗菌剂具有低毒、稳定、且作用持久、便于改性等^[38]优点,但其作用机理复杂,制作过程较为繁琐,且成本较高,在果蔬保鲜领域应用较少。

2.2.2 天然有机抗菌材料 果蔬保鲜的主要目的是

通过安全、高效的方法为消费者提供新鲜且营养价值高的果蔬,同时满足人们对口味、香气和外观的期望。天然有机抗菌材料主要作用物质是天然有机抗菌剂,它可以帮助保持果蔬的外观、味道和质量,而不会对果蔬的颜色、气味和味觉特征产生负面影响。多种天然有机抗菌剂具有抗菌性能,是传统合成抗菌剂的替代品。在果蔬保鲜领域国内外研究较多的天然有机抗菌剂是壳聚糖和植物精油。

壳聚糖是一种阳离子生物聚合物,主要由可再生自然资源甲壳素脱乙酰得到^[66]。由于其抗菌作用,近年来在食品行业发展迅速,据报道,壳聚糖的存在可以抑制大肠杆菌、金黄色葡萄球菌等细菌的生长^[67-68]。Castelo 等^[69]探讨了壳聚糖纳米粒的体外抗菌活性及其对葡萄果实总可溶性固形物、pH、可滴定酸度等理化性质的影响,发现涂敷过真菌壳聚糖纳米粒的葡萄果实成熟延慢、失重率降低、可溶性固形物减少、降低了含糖量,并提高了保湿性;此外,壳聚糖纳米颗粒对水果的食源性致病菌有抑制作用,其最低抑菌浓度 MIC 值约 2~3 g/L。Jiang 等^[70]将壳聚糖制成涂料包覆在蓝莓表皮,发现壳聚糖具有抑制病原菌富克葡萄孢盘菌孢子萌发和菌丝生长的作用,对蓝莓的失重、硬度、总酚和花青素的变化有明显的影响。除直接将壳聚糖涂层在果蔬表面,还可以将壳聚糖加入到其他载体中制成复合纤维,Liu 等^[71]研究其对草莓的保鲜性能,发现复合纤维膜的抗菌活性与壳聚糖含量呈正相关,且复合纤维对革兰氏阴性菌和阳性菌均表现出较好的抗菌活性,此

外,复合纤维膜对金黄色葡萄球菌的抑菌活性优于对大肠杆菌的抑菌活性,这些纤维可以延缓草莓的生理变化,并延长其货架期。

植物精油是无毒的天然化合物,Alwan 等^[72]研究了各种精油的抗菌特性,并评估在食品包装中抗菌的有效性,表明应用植物精油是一种有效的抑菌方法。植物精油含有种类繁多的次生代谢物,可以抑制或延缓细菌、酵母和霉菌的生长^[73]。一般来说,植物精油对革兰氏阳性菌抗菌效果比革兰氏阴性菌要好^[74]。例如,香叶醇精油对金黄色葡萄球菌(革兰氏阳性)比大肠杆菌(革兰氏阴性)的抑制作用更强^[75]。Gherardi 等^[76]将多层活性材料加入不同浓度的肉桂精油,用于制备几种抗菌包装材料,并评价该材料对番茄泥的抗菌活性,发现对大肠杆菌 O157: H7 和酿酒酵母的抗菌效果较为高效。百里香精油具有良好的抑菌效果,Sarengaow 等^[77]以海藻酸钠为原料制成含不同浓度百里香精油的可食用包衣,研究了可食用包衣对甜瓜品质的影响,发现含百里香精油的可食用包衣能抑制单核增生李斯特菌、金黄色葡萄球菌、鼠伤寒沙门氏菌和 O157: H7 大肠杆菌在新切甜瓜样本上的生长,且能保持新鲜甜瓜样品的色泽和感官特征。

植物精油非常易挥发,容易发生热降解、光降解,可以将植物精油制成微胶囊来避免这一问题,且不会影响精油的抗菌活性。Viacava 等^[78]比较了百里香精油和百里香精油- β -环糊精微胶囊对长叶莴苣保鲜效果,发现后者对嗜中性和嗜冷性细菌具有抑菌作用,并在整个贮藏期间肠杆菌科、酵母和霉菌的数量降低得更快,长叶莴苣的感官质量得分更高。Li 等^[79]通过离子凝胶法制备紫苏精油微胶囊,发现它对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、枯草杆菌有抑制作用,且能显著降低草莓的腐烂率,保持草莓的品质,延长草莓的保质期。Chang 等^[80]采用喷雾干燥技术,用聚乙烯醇对牛至精油进行微胶囊化,表明牛至精油微胶囊对卷心莴苣表面的霉菌、酵母菌和总嗜中氧菌等生长具有抑制作用,且卷心莴苣的质地和颜色特征不受牛至精油释放的影响,延长了卷心莴苣的货架期。除了利用上述技术制备微胶囊外,还可以采用包合法制备,制备的丁香精油微胶囊释放丁香精油对灰霉菌和链格孢菌具有一定抑制作用,能显著维持桃果实的硬度和酸度等品质性状^[81]。

2.3 复合抗菌材料的应用

复合抗菌材料能弥补单一抗菌材料的缺点,也能使抗菌剂之间发生协同作用增大它们的抗菌性能,复合抗菌材料是近年来研究的热点之一。研究者制备了 ZnO/TiO₂ 纳米阵列涂层,粒径不超过 100 nm;通过体外抗菌实验表明,对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的最大抑菌率分别达到 99% 和 90%^[82]。

壳聚糖是一种天然多糖,因其无毒、良好的生物降解性、生物相容性和抗菌性受到广泛关注^[83]。然而,由于其不溶于水和抗菌能力有限,天然壳聚糖的应用受到了限制^[84]。季铵盐是一种典型的亲水性强抗菌化合物,常用作聚合单体,以提高聚合物的水溶

性和抗菌性。以季铵盐改性壳聚糖和聚乙烯醇为原料,设计并制备了一种具有透明、生物降解、防雾、抗菌性能的多功能食品包装复合涂料;此外,复合涂层对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和灰霉菌均有抗菌作用,且复合涂层对延长草莓保质期具有明显效果^[85]。壳聚糖(CS)和薄荷精油(Mentha spicata essential oil,MSO)单独或联合应用对芒果炭疽病的抑制作用,发现单个精油均能有效抑制炭疽菌的菌丝生长,但复配具有更强的抑制作用^[86];CS 和 MSO 混合物具有协同增效作用,减轻芒果的炭疽病病害程度。也有学者采用薄荷精油为原料制备的壳聚糖(CS)和羧甲基纤维素(Carboxymethyl cellulose,CMC)包衣,涂膜后的草莓总活菌计数、嗜冷细菌数、酵母菌和霉菌、失重、滴定酸度和 pH 均有显著的改善,且 CS + MSO 和 CMC + MSO 为基础的配方比其他配方具有更好的保鲜效果^[87]。

近年来,植物精油作为一种安全的天然产物,在采后病害的生物防治中,特别是在果蔬保鲜中成为一种很好的选择^[88]。Gayed 等^[89]报道了丁香、薄荷和柠檬草精油在冷藏条件下增强了李子果实的物理和化学特性。根据以往的研究发现,植物精油可以作为生态友好型的替代品应用于许多采后疾病及其偶然病原体的控制^[88]。单一植物精油的应用得到了广泛的研究,但结果是不同的,取决于许多因素,特别是植物精油的化学成分。这就需要研究不同植物精油对果蔬采后病原微生物抑菌效果的协同作用,Andrade 等^[90]将牛至精油和迷迭香精油复合添加到阿拉伯胶中制成涂料包覆在李子表皮,涂层能抑制匍枝根霉的菌丝生长、孢子萌发和孢子形成;与单独加入牛至精油、迷迭香精油相比,复合精油涂层能更好的延缓了软腐的发生,降低了贮藏末期李子的腐烂量,且能增强李子的风味,不会对李子的回味产生负面影响。

除了无机与无机、有机与无机的形式制成复合抗菌材料,还有无机与有机的形式,Laila 等^[91]采用壳聚糖-纳米氧化锌添加到包装原料中制成聚乙烯薄膜,对常温(25℃)贮存的秋葵样品进行包装,贮藏 12 d 后,纳米复合材料包覆的聚乙烯薄膜能有效地降低秋葵的真菌和细菌生长,且不会对 pH、总可溶性固形物、水分含量和失重等品质指标造成影响。Khamis 等^[92]报道了一种新型壳聚糖-二氧化硅复合抗菌材料,离体试验表明,复合抗菌材料对真菌生长的抑菌作用为 100%,研究了复合材料对葡萄货架期的影响,在保持葡萄品质的同时,可以减少或替代杀菌剂的使用来控制葡萄的灰霉病,且未观察到被测复合材料对葡萄品质的负面影响。

3 展望

随着社会生活水平的提高,人们对果蔬新鲜度要求越来越高,抗菌材料在果蔬采后病害控制方面也在不断发展。我国的抗菌材料在果蔬贮藏保鲜中的研究起步较晚,大多数研究处于理论或者实验室阶段,距离工厂产业化应用仍有一段距离。存在的问题主要包括:抑菌机理多从生理生化的角度进行

解析,缺乏深入系统地阐明抗菌材料的抑菌机理;大部分抗菌材料只对特定几种病原菌有抑制作用,难以应对复杂的贮藏环境;抗菌材料是否会从包装向食物中迁移和扩散这一问题,需要进一步严谨的实验来证明;尚未证实抗菌材料对环境和人体安全是否有潜在影响。

针对上述问题,未来需要从以下几方面加强研究:深入研究抗菌材料与病原菌相互作用,并从分子和细胞水平上阐明抗菌材料的抑菌机理,为抗菌材料的高效使用提供理论基础;在完善已有抗菌材料应用的基础上,开发稳定性好、抗菌时间长、广谱性的复合抗菌材料;开展抗菌包装材料迁移规律和物理性能的安全评价研究;针对抗菌材料的残留、毒性和致癌性等方面,开展安全风险分析和评估。

参考文献

- [1] 高迎旺,耿金凤,饶秀勤.果蔬采后内部损伤无损检测研究进展[J].食品科学,2017,38(15):277-287.
- [2] Caleb O J, Mahajan P V, Al-Said F A J, et al. Modified atmosphere packaging technology of fresh and fresh-cut produce and the microbial consequences—A review [J]. Food and Bioprocess Technology, 2012, 6(2):303-329.
- [3] 凌海波.果蔬贮藏病害及其防治[J].蔬菜,2004(8):23-25.
- [4] 韩旭旭,王玉涵,王鑫.植物精油在果蔬保鲜领域的应用研究及展望[J].食品研究与开发,2018,39(23):204-208.
- [5] 孟晓美,张丽芬,陈复生,等.生物防治机理及其在采后果蔬病害应用中的研究进展[J].食品工业,2017,38(10):223-227.
- [6] 白小东,毕阳,李永才,等.果蔬采后病害的潜伏侵染机理研究进展[J].食品科学,2015,36(7):278-282.
- [7] Prusky D. Pathogen quiescence in postharvest diseases [J]. Annual Review of Phytopathology, 1996, 34(1):413-434.
- [8] Droby S, Wisniewski M, Macarasin D, et al. Twenty years of postharvest biocontrol research: Is it time for a new paradigm [J]. Postharvest Biology and Technology, 2009, 52(2):137-145.
- [9] 郝喜海,孙森,邓靖.抗菌材料的研究进展[J].化工技术与开发,2011,40(9):21-24.
- [10] 乐志文,凌新龙,岳新霞.抗菌材料的研究现状及发展趋势[J].成都纺织高等专科学校学报,2016,33(2):58-66.
- [11] 聂柳慧,韩永生.抗菌包装材料的制备和应用[J].中国包装工业,2005(9):62-63.
- [12] 叶伟杰,陈楷航,蔡少龄,等.纳米银的合成及其抗菌应用研究进展[J].材料工程,2017,45(9):22-30.
- [13] 郝喜海,孙森,邓靖.抗菌材料的研究进展[J].化工技术与开发,2011,40(9):21-24.
- [14] 夏金兰,王春,刘新星.抗菌剂及其抗菌机理[J].中南大学学报:自然科学版,2004,35(1):31-38.
- [15] 李炜昱,吕维平,王海滨,等.抗菌材料进展[J].化工新型材料,2003,31(3):7-10.
- [16] 张佳瑶,徐肖娅,李晓林,等.抗菌剂与抗菌木塑复合材料的研究进展[J].工程塑料应用,2015,43(12):123-126.
- [17] 徐启明,周晟博.抗菌材料生物学性能的检测方法[J].组

织工程与重建外科,2015,11(6):386-388.

- [18] 崔跃红,关红艳,郭中宝.无机抗菌剂在抗菌涂料中的研究进展[J].中国建材科技,2017,26(1):5-7.
- [19] 陈美梅,郭荣辉.抗菌材料的研究进展[J].纺织科学与工程学报,2019,36(1):153-157.
- [20] Lalueza P, Marta M, Arruebo M, et al. Bactericidal effects of different silver-containing materials [J]. Materials Research Bulletin, 2011, 46(11):2070-2076.
- [21] Yamanaka M, Hara K, Kudo J. Bactericidal actions of a silver ion solution on escherichia coli, studied by energy-filtering transmission electron microscopy and proteomic analysis [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2005, 71(11):7589-7593.
- [22] Venkatasubbu G D, Baskar R, Anusuya T, et al. Toxicity mechanism of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles against food pathogens. [J]. Colloids & Surfaces B Biointerfaces, 2016, 148:600-606.
- [23] Abdel-fatah W I, Gobara M M, Mustafa S F M, et al. Role of silver nanoparticles in imparting antimicrobial activity of titanium dioxide [J]. Materials Letters, 2016, 179:190-193.
- [24] 王静,王晓燕,水中和,等.玻璃载银抗菌材料的 Ag^+ 溶出性质及与大肠杆菌作用机理[J].材料导报,2018,32(16):2709-2714,2727.
- [25] 孟龙,汤春妮. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 纳米管异质结制备和光催化活性机理分析[J].当代化工,2018,47(9):1771-1775.
- [26] 葛文睿,刘力宁,王坤,等. Ag/TiO_2 纳米复合材料的制备及抗菌性能研究[J].化学与粘合,2017,39(4):241-242,258.
- [27] Qi Y, Chen S, Zhang J. Fluorine modification on titanium dioxide particles: Improving the anti-icing performance through a very hydrophobic surface [J]. Applied Surface Science, 2019, 476:161-173.
- [28] 束浩渊,潘磊庆,屠康,等.抗菌材料在食品包装中的研究进展[J].食品科学,2015,36(5):260-265.
- [29] 张葵花,林松柏,谭绍早.有机抗菌剂研究现状及发展趋势[J].涂料工业,2005,35(5):45-49.
- [30] 王小娟.有机硅季铵盐抗菌剂的制备及应用概述[J].染整技术,2018,40(5):8-11.
- [31] Dong C, You W, Liuyang R, et al. Anti-*Rhizoctonia solani* activity by polymeric quaternary ammonium salt and its mechanism of action [J]. Reactive & Functional Polymers, 2018, 125:1-10.
- [32] Pugachev M V, Shtyrlin N V, Sysoeva L P, et al. Synthesis and antibacterial activity of novel phosphonium salts on the basis of pyridoxine [J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2013, 21(14):4388-4395.
- [33] 常丽.季磷盐改性聚丙烯腈纤维及其抗菌性能与机理研究[D].长沙:湖南大学,2016.
- [34] Dong A, Wang Y, Gao Y, et al. Chemical insights into antibacterial N-Halamines [J]. Chemical Reviews, 2017, 117(6):4806-4862.
- [35] Qian L, Sun G. Durable and regenerable antimicrobial textiles: Synthesis and applications of 3-ethylol-2,5,5-tetramethyl-midazolidinone (MTMIO) [J]. Journal of Applied

Polymer Science, 2003, 89(9): 2418–2425.

[36] Hui F, Debiemme – chouvry C. Antimicrobial n – halamine polymers and coatings: A review of their synthesis, characterization, and applications [J]. Biomacromolecules, 2013, 14(3): 585–601.

[37] Chen Z, Luo J, Sun Y. Biocidal efficacy, biofilm – controlling function, and controlled release effect of chloromelamine – based bioresponsive fibrous materials [J]. Biomaterials, 2007, 28(9): 1597–1609.

[38] 莫尊理, 胡葱葱, 王雅雯, 等. 抗菌材料及其抗菌机理 [J]. 材料导报, 2014, 28(1): 50–52.

[39] 李婷, 钟泽辉, 邵杰, 等. 食品抗菌包装材料的研究进展 [J]. 包装学报, 2011, 3(2): 34–36.

[40] 施申伟, 李婷, 东为富. 食品抗菌包装研究进展 [J]. 塑料包装, 2018, 28(4): 1–8.

[41] 李旭飞, 车阳丽, 吕艳, 等. 壳聚糖/无机物纳米复合材料在抗菌方面的研究进展 [J]. 材料导报, 2018, 32(21): 3823–3830.

[42] Li K, Guan G, Zhu J, et al. Antibacterial activity and mechanism of a laccase – catalyzed chitosan – gallic acid derivative against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* [J]. Food Control, 2019, 96: 234–243.

[43] Omid S, Kakanejadifard A. Modification of chitosan and chitosan nanoparticle by long chain pyridinium compounds: Synthesis, characterization, antibacterial, and antioxidant activities [J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 208: 477–485.

[44] 俞娟, 徐俊华, 范一民. 壳聚糖抗菌性能研究进展 [J]. 林业工程学报, 2018, 3(5): 20–27.

[45] Calo J R, Crandall P G, Obryan C A, et al. Essential oils as antimicrobials in food systems – A review [J]. Food Control, 2015, 54: 111–119.

[46] Lorena A, Chiralt A. Essential oils as additives in biodegradable films and coatings for active food packaging [J]. Trends in Food Science & Technology, 2015, 48: 51–62.

[47] 李淳, 孙蓉, 曾秋苑, 等. 有机高分子抗菌剂的制备及抗菌机理 [J]. 高分子通报, 2011(3): 79–85.

[48] Biao L, Tan S, Wang Y, et al. Synthesis, characterization and antibacterial study on the chitosan – functionalized Ag nanoparticles [J]. Materials Science & Engineering C – Materials for Biological Applications, 2017, 76: 73–80.

[49] Ramin M A, Aziz H Y, Abolfazl B et al. Green synthesis of ZnO and ZnO/CuO nanocomposites in *Mentha longifolia* leaf extract: Characterization and their application as anti – bacterial agents [J]. Journal of Materials Science – Materials in Electronics, 2018, 29(16): 13596–13605.

[50] Jian J, Xueqi C, Yunfei X, et al. Application of essential oil as a sustained release preparation in food packaging [J]. Trends in Food Science & Technology, 2019, 92: 22–32.

[51] Suppakul P, Sonneveld K, Bigger S W, et al. Loss of AM additives from antimicrobial films during storage [J]. Journal of Food Engineering, 2011, 105(2): 270–276.

[52] Gómez – estaca J, López de lacey A, López – caballero M E, et al. Biodegradable gelatin – chitosan films incorporated with essential

oils as antimicrobial agents for fish preservation [J]. Food Microbiology, 2010, 27(7): 889–896.

[53] Costa S B D, Duarte C, Bourbon A I, et al. Effect of the matrix system in the delivery and *in vitro* bioactivity of microencapsulated Oregano essential oil [J]. Journal of Food Engineering, 2012, 110(2): 190–199.

[54] Seil J T, Webster T J. Antimicrobial applications of nanotechnology: Methods and literature [J]. International Journal of Nanomedicine(Online), 2012, 7: 2767–2781.

[55] Zhang X, Zhu M, Wang W, et al. Silver/waterborne polyurethane – acrylates antibacterial coating on cotton fabric based on click reaction via ultraviolet radiation [J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 120: 10–18.

[56] Davood K, Yun K J, Qamar K M, et al. Electrospun antibacterial polyacrylonitrile nanofiber membranes functionalized with silver nanoparticles by a facile wetting method [J]. European Polymer Journal, 2018, 108: 69–75.

[57] Derakhshi M, Ashkarran A A, Bahari A, et al. Shape selective silver nanostructures decorated amine – functionalized graphene: A promising antibacterial platform [J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2018, 545: 101–109.

[58] Sangaokar G S, Pawar K D. *Garcinia indica* mediated biogenic synthesis of silver nanoparticles with antibacterial and antioxidant activities [J]. Colloids and surfaces B: Biointerfaces, 2018, 164: 210–217.

[59] Cerrillo J L, Palomares A E, Rey F, et al. Ag – zeolites as fungicidal material: Control of citrus green mold caused by *Penicillium digitatum* [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2017, 254: 69–76.

[60] Costa C, Conte A, Buonocore G G, et al. Calcium – alginate coating loaded with silver – montmorillonite nanoparticles to prolong the shelf – life of fresh – cut carrots [J]. Food Research International, 2012, 48(1): 164–169.

[61] Yamamoto O. Influence of particle size on the antibacterial activity of zinc oxide [J]. International Journal of Inorganic Materials, 2001, 3(7): 643–646.

[62] Sogvar O B, Saba M K, Emamifar A, et al. Influence of nano – ZnO on microbial growth, bioactive content and postharvest quality of strawberries during storage [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2016, 35: 168–176.

[63] Beak S, Kim H, Song K B. Characterization of an olive flounder bone gelatin – zinc oxide nanocomposite film and evaluation of its potential application in spinach packaging [J]. Journal of Food Science, 2017, 82: 2643–2649.

[64] 陈仕国, 郭玉娟, 陈少军, 等. 纺织品抗菌整理剂研究进展 [J]. 材料导报, 2012, 26(7): 89–94.

[65] 亢真真, 焦玉超, 张冰, 等. 卤胺抗菌材料的研究和应用 [J]. 上海师范大学学报: 自然科学版, 2012, 41(5): 540–550.

[66] Elsabee M Z, Abdou E S. Chitosan based edible films and coatings [J]. Materials Science & Engineering C Materials for Biological Applications, 2013, 33(4): 1819–1841.

[67] Goy R C, Morais S T B, Assis O B G. Evaluation of the antimicrobial activity of chitosan and its quaternized derivative on

E. Coli and *S. aureus* growth [J]. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, 2015, 26(1):122–127.

[68] Qin X, Engwer C, Desai S, et al. An investigation of the interactions between an *E.coli* bacterial quorum sensing biosensor and chitosan-based nanocapsules [J]. *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, 2016, 149:358–368.

[69] Castelo branco melo N F, De mendoncasoares B L, Diniz K M, et al. Effects of fungal chitosan nanoparticles as eco-friendly edible coatings on the quality of postharvest table grapes [J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2018, 139:56–66.

[70] Jiang H, Sun Z, Jia R, et al. Effect of chitosan as an antifungal and preservative agent on postharvest blueberry [J]. *Journal of Food Quality*, 2016, 39(5):516–523.

[71] Liu Y, Wang S, Lan W, et al. Fabrication of polylactic acid/carbon nanotubes/chitosan composite fibers by electrospinning for strawberry preservation [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 121:1329–1336.

[72] Alwan S, Omari K E, Soufi H, et al. Evaluation of the antibacterial activity of *Micromeria barbata* in Lebanon [J]. *Journal of essential oil-bearing plants JEOP*, 2016, 19(2):321–327.

[73] De M L, De F V, Nazzaro F. Chemical composition and *in vitro* antimicrobial and mutagenic activities of seven lamiaceae essential oils [J]. *Molecules*, 2009, 14(10):4213–4230.

[74] Trombetta D, Castelli F, Sarpietro M G, et al. Mechanisms of antibacterial action of three monoterpenes [J]. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 2005, 49(6):2474–2478.

[75] Zanetti M, Ternus Z R, Dalcanton F, et al. Microbiological characterization of pure geraniol and comparison with bactericidal activity of the cinnamic acid in gram-positive and gram-negative bacteria [J]. *Journal of Microbial & Biochemical Technology*, 2015, 7:186–193.

[76] Gherardi R, Becerril R, Nerin C, et al. Development of a multilayer antimicrobial packaging material for tomato puree using an innovative technology [J]. *LWT—Food Science and Technology*, 2016, 72:361–367.

[77] Sarengaow A, Wenzhong H, Ke F, et al. Thyme oil alginate-based edible coatings inhibit growth of pathogenic microorganisms spoiling fresh-cut cantaloupe [J]. *Food Bioscience*, 2019:32.

[78] Viacava G E, Ayala-zavala J F, Gonzalez-aguilar G A, et al. Effect of free and microencapsulated thyme essential oil on quality attributes of minimally processed lettuce [J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2018, 145:125–133.

[79] Li N, Zhang Z-J, Li X-J, et al. Microcapsules biologically prepared using *Perilla frutescens* (L.) Britt. essential oil and their use for extension of fruit shelf life [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2018, 98(3):1033–1041.

[80] Chang Y, Choi I, Cho A R, et al. Reduction of *Dickeya chrysanthemi* on fresh-cut iceberg lettuce using antimicrobial sachet containing microencapsulated oregano essential oil [J]. *LWT—Food Science and Technology*, 2017, 82:361–368.

[81] Yang W H, Wang L, Ban Z J, et al. Efficient microencapsulation of *Syringa* essential oil; the valuable potential on quality maintenance and storage behavior of peach [J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 95:177–185.

[82] Pang S, He Y, Zhong R, et al. Multifunctional ZnO/TiO₂ nanoarray composite coating with antibacterial activity, cytocompatibility and piezoelectricity [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(10):12663–12671.

[83] Xia C, Li W, Fu B, et al. Microcalorimetric and microscopic studies of the effect of chitosan quaternary ammonium salt on mitochondria [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 126:828–833.

[84] Ernesto O, Pollet E, Ulrich G, et al. Original method for synthesis of chitosan-based antimicrobial agent by quaternary ammonium grafting [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 157:1922–1932.

[85] Min T, Zhu Z, Sun X, et al. Highly efficient antifogging and antibacterial food packaging film fabricated by novel quaternary ammonium chitosan composite [J]. *Food Chemistry*, 2020:308.

[86] Oliveira K A R D, Berger L R R, Araujo S A D, et al. Synergistic mixtures of chitosan and *Mentha piperita* L. essential oil to inhibit *Colletotrichum* species and anthracnose development in mango cultivar Tommy Atkins [J]. *Food Microbiology*, 2017, 66:96–103.

[87] Shahbazi Y. Application of carboxymethyl cellulose and chitosan coatings containing *Mentha spicata* essential oil in fresh strawberries [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 112:264–272.

[88] Elshafie H S, Ghanney N, Mang S M, et al. An *in vitro* attempt for controlling severe phytopathogens and human pathogens using essential oils from mediterranean plants of genus schinus [J]. *Journal of Medicinal Food*, 2016, 19(3):266–273.

[89] Gayed A, Shaarawi S, Elkhishen M, et al. Pre-harvest application of calcium chloride and chitosan on fruit quality and storability of ‘Early Swelling’ peach during cold storage [J]. *Ciência e Agrotecnologia*, 2017, 41:220–231.

[90] Andrade S C A, Baretto T A, Arcanjo N M O, et al. Control of *Rhizopus* soft rot and quality responses in plums (*Prunus domestica* L.) coated with gum arabic, oregano and rosemary essential oils [J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2017, 41(6):e13251.

[91] Laila A N, Joydeep D, Sergey D. Nanocomposite zinc oxide-chitosan coatings on polyethylene films for extending storage life of okra (*Abelmoschus esculentus*) [J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(7):479.

[92] Khamis Y, Admilton G, De O, et al. Synergistic effect of a novel chitosan/silica nanocomposites-based formulation against gray mold of table grapes and its possible mode of action [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 141:247–251.

(上接第 359 页)

[82] 李小玲, 班小军, 何胜利. HPLC 法同时测定三白草肝炎糖浆中去氢土莫酸、茯苓酸、三白草酮和里卡灵 A 的含量 [J]. *中国药事*, 2016, 30(3):285–290.

[83] 冯海燕, 李向军, 牛立芬, 等. 毛细管区带电泳法测定三白草中芦丁和槲皮素的含量 [J]. *中成药*, 2011, 33(3):491–494.