

魔芋甘聚糖基抗菌活性包装膜的研究进展

夏玉婷, 向飞, 吴考, 倪学文

Research Progress of Konjac Glucomannan-Based Antibacterial Active Packaging Film

XIA Yuting, XIANG Fei, WU Kao, and NI Xuewen

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020070413>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

魔芋甘聚糖基可食膜的成膜机理研究进展

Progress in the Mechanism of Formation of Konjac Glucomannan-based Edible Film

食品工业科技. 2020, 41(5): 340–347,353

魔芋甘聚糖基成膜乳液的微观结构研究

Study on micro-structure of the film-forming emulsions based on konjac glucomannan

食品工业科技. 2017(21): 233–236

魔芋甘聚糖/乙基纤维素复合膜配方优化及其在蜂蜜包装中的应用

Formulation Optimization of Konjac Glucomannan-Ethyl Cellulose Composite Film and Its Application in Honey Packaging

食品工业科技. 2021, 42(4): 181–186,207

魔芋甘聚糖涂膜对振动胁迫后鲜食葡萄保鲜效果的影响

Effects of Konjac Glucomannan Coating on the Freshness of Fresh Grapes after Vibration

食品工业科技. 2018, 39(13): 238–242

含五倍子水提物的魔芋甘聚糖涂膜液对冷鲜猪肉的保鲜效果研究

Galla chinensis water extract/konjac glucomannan used as coating to extend the storage life of chilled meat

食品工业科技. 2017(02): 328–331

含肉桂水提物的魔芋甘聚糖涂膜液对冷鲜猪肉的保鲜效果

Effects of Cinnamomum cassia water extracts and konjac glucomannan coating on the fresh preservation of chilled meat

食品工业科技. 2017(12): 305–309



关注微信公众号，获得更多资讯信息

夏玉婷, 向飞, 吴考, 等. 魔芋葡甘聚糖基抗菌活性包装膜的研究进展 [J]. 食品工业科技, 2022, 43(1): 392–399. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2020070413

XIA Yuting, XIANG Fei, WU Kao, et al. Research Progress of Konjac Glucomannan-Based Antibacterial Active Packaging Film[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(1): 392–399. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2020070413

· 专题综述 ·

魔芋葡甘聚糖基抗菌活性包装膜的研究进展

夏玉婷, 向飞, 吴考, 倪学文*

(湖北工业大学生物工程与食品学院, 湖北武汉 430068)

摘要: 魔芋葡甘聚糖是一种天然高分子, 具有成膜性、生物相容性、可降解和可再生等特性, 来源广泛, 价格低廉。在众多以魔芋葡甘聚糖为基质的复合材料研究中, 魔芋葡甘聚糖基抗菌活性包装膜的研究受到广泛关注, 在食品包装领域表现出广阔的应用前景。本文主要从魔芋葡甘聚糖的结构、性能与复合膜的制备方法, 以及不同种类魔芋葡甘聚糖基抗菌膜的制备、功能特性、抗菌效果等方面综述了魔芋葡甘聚糖基抗菌活性包装膜的研究进展。

关键词: 魔芋葡甘聚糖, 多糖, 蛋白, 抗菌膜

中图分类号: TS201.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2022)01-0392-08

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2020070413

本文网刊:



Research Progress of Konjac Glucomannan-Based Antibacterial Active Packaging Film

XIA Yuting, XIANG Fei, WU Kao, NI Xuewen*

(School of Bioengineering and Food Science, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

Abstract: Konjac glucomannan is a natural polymer with a wide range of sources, low price, excellent film-forming, biocompatibility, degradability and renewability. In many researches on composite materials based on konjac glucomannan, konjac glucomannan-based antibacterial active packaging film has received extensive attention and shown broad application prospects in the field of food packaging. In this paper, the structure and properties of konjac glucomannan and the preparation method of the composite film, as well as the preparation, functional properties and the research progress of antibacterial active packaging film based on konjac glucomannan are reviewed.

Key words: konjac glucomannan; polysaccharide; protein; antibacterial film

传统的食品包装主要使用惰性包装材料, 通过物理手段隔离食品与外界环境的接触来保持食品品质, 本身不具备生物活性^[1]。为了延长食品货架期, 常直接向食品中添加防腐剂等, 易导致食品安全隐患。近年来, 随着人们对食品安全性的日益关注, 期望食品具有一定的保质期, 且在加工过程中, 减少化学添加剂的使用。因此, 研究具有特定活性的包装材料, 成为当下热点。活性包装按功能特性分为抗菌膜、抗氧化膜、抗紫外膜等类型^[2], 其中抗菌活性包装可以通过抑制微生物的生长繁殖而达到杀菌、抑菌等作用^[3], 可确保食品质量的安全性和完整性, 延

长食品的货架寿命, 是未来最有发展前景之一的活性包装。

魔芋葡甘聚糖(konjac glucomannan, 简称 KGM), 是魔芋块茎中的水溶性膳食纤维, 含量高达 50% 以上, 是继淀粉和纤维素之后, 一种丰富的可再生天然高分子资源, 且我国是魔芋种植量最大的国家。KGM 具有出色的生物相容性、亲水性和成膜性等性能, 被广泛应用于食品、材料、生物医药等领域^[4-5]。由于 KGM 制成的膜具有均匀且致密的结构, 热稳定性和机械性能良好等特点, 并且可生物降解^[6], 在包装材料领域具有潜在的应用前景。利用 KGM 为基

收稿日期: 2020-08-03

基金项目: 湖北工业大学绿色工业科技引领计划 (CPYF2018004)。

作者简介: 夏玉婷 (1997-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品化学及天然高分子材料, E-mail: xiaoyuting601@163.com。

* 通信作者: 倪学文 (1977-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 食品化学及天然高分子材料, E-mail: nixuewen@126.com。

质, 添加抗菌剂等方式制备的抗菌活性包装膜, 可应用于果蔬、鱼肉等食品的包装, 延长其货架期, 且使用后环保无污染^[7]。本文综述了 KGM 的结构、性能、复合膜的制膜方法与 KGM 基抗菌膜的研究进展, 以期为后续 KGM 基抗菌活性包装膜的研究和开发提供参考。

1 魔芋葡甘聚糖的结构、性能与复合膜的制膜方法

1.1 魔芋葡甘聚糖的结构

KGM 是一种来自魔芋块茎的杂多糖, 由 D-甘露糖和 D-葡萄糖残基通过 β -1,4 键连接(图 1), 比率为 1.6:1 或 1.4:1, 具体取决于基因类型^[8-10], 在主链甘露糖的 C₃ 位上有通过 β -1,3 键连接的支链结构, 其中每 32 个糖残基上有 3 个支链^[11-12]。KGM 不带电荷, 侧链含有乙酰基团, 约每个糖残基上存在一个乙酰基, 赋予 KGM 一定的水溶性, 影响 KGM 的凝胶性质, 例如在一定碱性条件下加热 KGM, 乙酰基就会脱除, KGM 分子自身聚集、分子链缠绕, KGM 形成凝胶^[13]。

天然 KGM 是由放射状排列的胶束组成, 存在 α -型(非晶型)和 β -型(结晶型)两种结构。X-射线衍射图显示 KGM 主要呈现无定形结构, 分子链形成松散的聚集, 仅有少数结晶^[14]。KGM 在水溶液中, 主链构象为双螺旋结构, 每个晶胞中含有 4 条反平行分布的 KGM 分子链和 8 个水分子, 其中在 O-3-O-

5' 与 O-6 旋转位置形成分子内氢键^[15]。LI 等^[16]用光散射结合凝胶渗透色谱法测得的 KGM 分子量为 $1.033 \times 10^6 \sim 1.088 \times 10^6$ g/mol。SHEN 等^[17]通过盐酸/乙醇溶液水解制得的 KGM 分子量为 $4.00 \times 10^5 \sim 2.50 \times 10^6$ g/mol。由于 KGM 的来源、纯化和加工方式不同, 其分子量存在差异, 普遍认为 KGM 的分子量为 $2.00 \times 10^5 \sim 2.00 \times 10^6$ g/mol。

1.2 魔芋葡甘聚糖的成膜性

KGM 的基本构造由特殊的双螺旋结构与分子内、分子间氢键形成。KGM 膜在形成过程中, 分子在水中溶胀形成成膜液, 其中涉及氢键相互作用、分子间无规则缠结等作用力。随着溶剂的逐渐蒸发, 成膜液中分子间的距离减小, 分子链间无规则缠结的强度不断加强, 最后形成透明度高且结构致密均匀的固态膜^[18]。

KGM 分子上含有大量的亲水基团, 制备成膜会遇水溶胀乃至溶解。因此, 纯 KGM 膜存在阻湿性能和抗菌性能差的缺陷, 限制了其在食品包装领域的应用。KGM 与其他多糖、蛋白或聚合物等复合, 通过分子间的交联作用、次级键和链间交叉缠绕结合, 能形成稳定的三维空间网络结构, 可提升复合膜的成膜性和功能特性, 特别是有蛋白质存在时, 它会反应生成更复杂的化合物, 使得 KGM 复合膜具有高阻隔、高强度和可热封等性能^[5,19]。LEUANGSUKRERK 等^[20]将乳清蛋白和 KGM 进行共混, 增强了复合膜

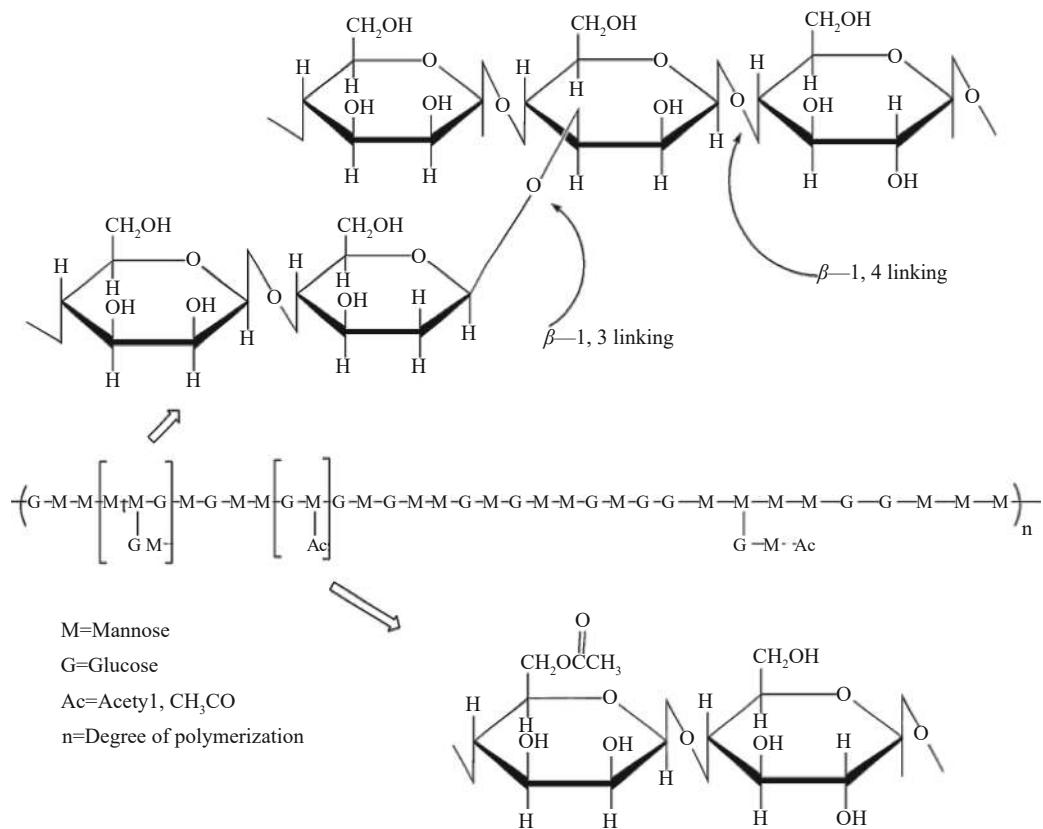


图 1 KGM 的分子结构

Fig.1 Molecular structure of KGM

的柔韧性和耐水性。TONG 等^[21]利用 KGM 作为基质,以羧化纤维素纳米晶体为增强剂,葡萄皮提取物作为天然抗氧化剂,流延制备纳米纤维复合膜,改善了膜的阻隔性和透明性,且提高了其机械性能。

1.3 魔芋葡甘聚糖复合膜的制膜方法

KGM 复合膜常用流延成膜法、静电纺丝法技术和微流体纺丝技术。流延成膜法是一种制备大面积膜材料的方法,即在 KGM 中添加溶剂、分散剂、粘结剂与塑性剂等有机成分制备分散均匀且稳定的成膜液^[22],在一定湿度和温度下干燥制得。该方法绿色环保,制得的薄膜厚度均匀且透明度高。张露等^[23]利用 KGM 与大豆分离蛋白流延制备复合膜,当大豆分离蛋白与 KGM 混合比为 1:1(w/w)时,可显著提高复合膜的阻隔性能。姚遥等^[24]利用 KGM 与普鲁兰多糖流延制备可食性复合膜,结果表明 KGM 与普鲁兰多糖混合比为 6:4(w/w)时,与纯 KGM 膜相比,复合膜的阻湿性能和机械性能均有显著提高。

静电纺丝技术原理是由于高压电场的作用,聚合物溶液拉伸成细流,从而得到纳米级纤维^[25]。该方法成本低、产率高、制备出的纤维比表面积大且适用于不同种类的材料,能制备有机、无机以及有机/无机复合纳米纤维,可应用于药物缓释、纳米传感器、能源应用等领域。杜雨等^[26]利用静电纺丝技术制备纳米海藻酸钠/KGM-菊糖纤维膜,海藻酸钠和菊糖分别提高材料的黏度和热稳定性,结果制得有较高黏度及良好热稳定性的纤维膜。李湘銮^[27]采用静电纺丝技术,将蛭石、柠檬精油、KGM 制备吸水衬垫,与空白组相比,纺丝衬垫处理组的冷鲜肉货架期延长了 4 d。

微流体纺丝技术是在传统湿法纺丝的基础上,结合微流体技术的层流效应,制备出微米级纤维的技术,由于其安全、可控、高效、无毒且绿色的特性而受到广泛的关注^[6]。与流延成膜法相比,微流体纺丝技术制得的薄膜比面积大,可以保持功能化合物的活性。与微流体纺丝技术相比,静电纺丝技术过程中能耗高、安全性低,制备的薄膜结构单一、有序性差,使得应用范围受到限制^[28]。由于 KGM 在成膜液中稳定,在微流体纺丝技术过程中, KGM 可能有助于活性物质在微通道中的相对均匀分散^[29],通过微流体纺丝技术可以制备以 KGM 为主要原料的抗菌包装。LIN 等^[30]以 KGM、聚(ϵ -己内酯)(PCL)和纳米 Ag 为主要原料,采用微流体纺丝技术制备复合膜。复合膜由排列整齐的纤维组成,且纤维的整体直径相对均匀,能促进负载的纳米 Ag 在膜中均匀分布。KGM 和 PCL 之间形成氢键,KGM 和纳米 Ag 或 PCL 和纳米 Ag 之间发生范德华相互作用。结果表明,复合膜对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌表现出优异的抗菌活性,抑菌圈直径分别为(34.00±0.71)mm 和(39.00±5.66)mm,且具有良好的热稳定性、疏水性能以及断裂伸长率。

2 魔芋葡甘聚糖抗菌膜

2.1 引入天然抗菌剂的 KGM 抗菌膜

包装材料中含有抗菌剂,可以抑制在储存或运输过程中微生物的生长。夏玉琳等^[31]将 KGM 和大蒜精油的天然提取物复合,成膜液应用于葡萄上,能有效提高葡萄的贮存质量,延长保质期。甜罗勒是泰国菜中的常见药草,它的精油含有生物活性挥发性化合物,例如芳樟醇和甲基查维醇,对革兰氏阳性细菌具有抗菌作用^[32]。其抑菌机理是由于精油具有疏水性,分离了细菌的细胞膜和脂质层,细菌细胞渗透性增加而死亡^[33]。SAEHENG 等^[34]将甜罗勒油与 KGM 共混制备抗菌复合膜,甜罗勒油浓度为 4%(v/v)(体积与面积之比为 0.325 mL·cm⁻²)和浓度为 6%(v/v)(体积与面积之比为 0.455 mL·cm⁻²)时,复合膜抑制大肠杆菌效果最显著,其抑菌圈直径分别为(10.10±0.34)mm 和(10.10±0.41)mm。SUPPAKUL^[35]等将甜罗勒油与聚乙烯基制备复合膜,用于奶酪的保鲜。结果表明该复合膜对大肠杆菌的抑制效果不明显,抑菌圈直径为(10.00±0.18)mm,可能因为低温抑制了甜罗勒油释放生物活性物质,相比之下,KGM/甜罗勒油复合膜应用于储存鲜切蔬菜更具有潜力。将天然抗菌剂添加到 KGM 基体中,两者通过相互作用能制成具有良好机械性能和阻隔性能的抗菌薄膜。

2.2 引入纳米粒子的 KGM 抗菌膜

添加到食品包装膜中常用的纳米粒子有纳米 Ag、纳米 TiO₂ 和纳米 ZnO 等。纳米 Ag 粒子对细菌和真菌都有一定的抑制作用^[36],纳米 Ag 对细菌细胞的作用机制主要包括^[37]:通过静电吸引,纳米 Ag 附着细胞表面,破坏细胞壁;自由基的产生,渗透性发生变化,细胞内容物的泄漏;抑制蛋白质合成和功能;与 DNA 的相互作用,破坏 DNA 结构。LEI 等^[38]将 KGM 和纳米 Ag 进行混合,添加纳米 Ag 提高了复合膜的热稳定性,这可能是由于纳米 Ag 在 KGM 分子之间形成网状结构,控制了复合膜中聚合物基体的热运动。随着复合膜中纳米 Ag 含量的增加,可以增强复合膜的机械性能和抗菌性能,其中对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌性能最显著,其抑菌圈直径分别为(16.00±0.14)mm 和(14.60±0.21)mm,制备出的复合膜可应用于环保包装和医药领域。

TiO₂ 是光催化型抗菌剂,光催化杀菌效应是细菌和 TiO₂ 间相互作用的结果。TiO₂ 光催化反应生成活性羟基、超氧离子、过羟基和双氧水,通过协同作用发生一系列链式氧化反应,直接破坏生物细胞的结构杀灭细菌^[39]。刘秋丽^[40]将纳米 TiO₂ 加入 KGM 成膜液中,流延制备 KGM/纳米 TiO₂ 复合膜,其中纳米 TiO₂ 的钛羟基和 KGM 中的羟基形成氢键或脱水形成 Ti-O-C 键,同时产生以纳米 TiO₂ 为物理交联点的网络缠绕交联,KGM 与纳米 TiO₂ 存在较强的氢键和物理吸附作用。复合膜的热稳定性、力学性能和疏水性能得到提高,对革兰氏阳性菌金黄色

葡萄球菌和革兰氏阴性菌大肠杆菌有显著抑制作用, 在光照培养条件下, 其抗菌率可分别达到至 53.7% 和 53.4%, 可用于食品保鲜以获得更长的货架期。在金针菇保鲜研究中, 相比纯 KGM 膜和 PE 膜, KGM/纳米 TiO₂ 复合膜能有效降低金针菇的失重率和腐烂指数以延长货架期。这与李彦军等^[41]制备 KGM/纳米 TiO₂ 复合膜, 用于提高豆腐及樱桃的新鲜程度, 延长了贮藏期结果相一致。

纳米 ZnO 具有良好的光催化效能、紫外吸收和抑菌活性等, 柯忠原^[42]将纳米 ZnO 加入 KGM 成膜液中, 制备 KGM/纳米 ZnO 复合膜, 当纳米 ZnO 添加量达到 1% 时, 对金黄色葡萄球菌、沙门氏菌、大肠杆菌、假单胞菌和枯草芽孢杆菌都具有明显的抑制作用, 且偏酸性的 pH 对抑菌效果较好。综上, 以 KGM 与有抑菌性能的纳米粒子为原料, 进行物理共混制备抗菌复合膜, 具有良好的生物相容性和抑菌性能, 且可生物降解、无毒无污染, 能广泛应用于环保包装, 延长食品货架期。

2.3 改性魔芋葡甘聚糖的 KGM 抗菌膜

KGM 的分子链中含有乙酰基团和大量的羟基, 可对其进行脱乙酰基、酯化、接枝等化学改性处理, 开发新功能从而扩大其应用范围。王文果^[43]用 Ca(OH)₂ 对 KGM 进行脱乙酰基后, 添加增塑剂、阻隔剂和大蒜提取物制备 KGM 抗菌膜, 能有效抑制青绿霉的生长, 避免霉菌的侵染。

羧甲基魔芋葡甘聚糖(CMKGM)是 KGM 的一种醚化改性产物, 羧甲基在 KGM 结构中的引入, 降低了 CMKGM 对水的吸附、吸收和溶解度, 因此降低了该分子的亲水性^[44]。CMKGM 可能与革兰氏阴性菌发生静电相互作用, 细胞膜破坏从而菌体死亡, 同时菌体的通透性发生变化, 体内离子外溢, 胞内酶释放到体外, 细胞内环境稳态遭到破坏后, 菌体代谢失衡, 造成细菌生长停滞或者死亡。董佳^[45]研究发现将 CMKGM、乳酸链球菌素和二氧化氯进行优化设计, 配制膜液对鲜肉进行涂膜保鲜, 在 9 d 后还保持在二级鲜肉范围内。

陈月霞等^[4]利用次氯酸对 KGM 进行化学改性, 其原理是利用 KGM 糖残基 C₆、C₂ 和 C₃ 位上羟基的反应活性, 使 KGM 与次氯酸在 NaOH 碱性环境中发生双分子亲核取代反应。结果表明, 最佳改性工艺条件为: KGM 与次氯酸的混合比例为 1:(0.8~0.9)(m/m), 反应温度为 60 °C, pH 为 8~9, 溶解时间为 3 h, 其水溶胶制备出薄膜的成膜性能和热稳定性明显提高。未改性的 KGM 溶液贮存 4 d 就出现发霉、发臭现象, 而将改性 KGM 配成溶液后置于干净烧杯中密封贮存, 保质期可达 14 d, 表明次氯酸改性后的 KGM 溶液用于涂膜保鲜能有效延长食品货架期。

3 魔芋葡甘聚糖基复合抗菌膜

KGM 与其他多糖或蛋白复合成膜性能要优于

纯 KGM 膜, 当组分间具有良好的相容性时, 能有效地改善复合膜的性能, 提高 KGM 基复合膜的实用价值。以 KGM/多糖复合物和 KGM/蛋白复合物为基质, 引入抗菌活性成分, 制备抗菌活性包装, 是 KGM 基膜材料研究的热点内容。

3.1 魔芋葡甘聚糖/壳聚糖复合抗菌膜

在与 KGM 复合的多糖类物质中, 研究最多的是壳聚糖。壳聚糖已被证明是无毒且具有抗菌特性的天然高分子多糖, 由 D-葡萄糖胺和 N-乙酰-D-葡萄糖胺单元组成, 具有优异的成膜性、生物降解性和生物相容性等^[46~47], 其抗菌作用是壳聚糖微球与革兰氏阴性细菌的细胞质膜磷脂之间存在疏水相互作用, 改变了细胞膜的通透性, 引起细胞渗漏^[48]。DU 等^[49]制备了 KGM/壳聚糖复合膜, 其中 KGM 与壳聚糖的混合比例为 8:2(w/w), 经 25 kGy 辐照后的复合膜对大肠杆菌、铜绿假单胞菌和金黄色葡萄球菌的抗菌作用最佳。在 KGM/壳聚糖复合膜中, 存在强烈的分子间氢键, KGM 和壳聚糖之间具有良好的相容性, 与纯壳聚糖膜相比, 该复合膜的拉伸强度显著提高, 是一种有前途的生物医学聚合物材料。

SUN 等^[47]流延制备了基于 KGM/壳聚糖、纳米 ZnO 和桑树花青素提取物的复合膜(KCZ/MAE)。复合膜表面相对均匀且致密, 表明桑树花青素提取物、纳米 ZnO、KGM 和壳聚糖之间具有良好的相容性。与 KGM/壳聚糖复合膜相比, KCZ/MAE 复合膜 DPPH 自由基清除活性增强了(62.91%±0.46%), 大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌圈直径分别增加了(3.40±0.21) mm 和(5.15±0.07) mm。因其显示出强抗氧化活性、良好的热稳定性和优异的抗菌活性, 可作为食品工业中潜在的抗菌材料, 延长食品的保质期。

LI 等^[46]将 KGM、壳聚糖和乳链菌肽制成三元抗菌复合膜。乳链菌肽以 336000 IU/g 加入 KGM/壳聚糖复合膜中, 与纯 KGM 膜、纯壳聚糖膜、KGM/壳聚糖复合膜相比, 对金黄色葡萄球菌、单核细胞增生李斯特菌和蜡状芽孢杆菌具有优异的抗菌活性, 其抑菌圈直径分别为(28.53±0.51)、(32.27±0.68) mm 和(29.03±0.37) mm。NAIR 等^[50]研究表明, 将木薯淀粉和纳米 Ag 添加到 KGM/壳聚糖复合膜中, 可以显著改善复合膜的疏水性能、热稳定性、力学性能和抗菌性能。SUN 等^[51]研究表明, 与 KGM/羧甲基壳聚糖(CMCS)复合膜相比, 添加表没食子儿茶素没食子酸酯(EGCG)明显增强了复合膜的抗氧化和抗菌活性, 同时降低了透光率和断裂伸长率。添加 5%~15%(w/w)EGCG 于 KGM/CMCS 复合物后, 复合膜横截面整齐, 没有明显的孔洞或裂纹, 由于分子间氢键的形成, EGCG 能均匀分散在 KGM/CMCS 薄膜基质中。此外, EGCG 含量为 20% 时, KGM/CMCS/EGCG 复合膜对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌圈直径分别为(17.10±0.16) mm 和(17.73±0.33) mm, 且具有良好的水蒸气阻隔性、热稳定性和

紫外光阻隔性。将优良的抗菌剂添加到 KGM/壳聚糖成膜基材中,能提高复合膜的抗菌性能,实现活性包装的目的。

3.2 魔芋葡甘聚糖/结冷胶复合抗菌膜

结冷胶是通过鞘脂鞘氨醇单胞菌发酵产生的细胞外多糖。XU 等^[52]制备 KGM/结冷胶复合膜,添加乳链菌肽使复合膜对金黄色葡萄球菌具有抗菌活性。复合膜表面光滑均匀,当 KGM 与结冷胶的混合比为 7:3(w/w)时,KGM 与结冷胶之间的生物相容性最好;随着结冷胶含量的增加,抗菌作用增强。YU 等^[53]将没食子酸作为天然抗菌剂,Ca²⁺作为交联剂,用于 KGM/结冷胶开发抗菌包装膜。结果表明,复合膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有抗菌性能,抑制区周围有(2.56±0.45)mm 的抑菌圈,且该复合膜表面的致密性和均匀性随 KGM 含量的增加而增加,添加 KGM 可显著提高复合膜的机械强度,同时增强抗菌活性。

3.3 魔芋葡甘聚糖/果胶复合抗菌膜

果胶是一种线性水溶性多糖,主要来源于柑桔皮和苹果渣。由于其无毒、成本低、可降解且具有良好的生物相容性,被广泛用作食品包装的成膜材料^[54]。LEI 等^[55]将茶多酚添加到果胶/KGM 复合膜中,组分之间发生氢键相互作用,具有良好的相容性,茶多酚在基质中均匀分散。茶多酚的引入显著改善了薄膜的抗氧化性和抗菌活性,提高了薄膜的机械性能和疏水性能。当茶多酚添加量为 5% 时,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌圈直径分别为(22.66±1.42)mm 和(19.36±0.51)mm,抗氧化活性为(79.37%±0.65%)。

3.4 魔芋葡甘聚糖/玉米醇溶蛋白复合抗菌膜

近年来,研究者们对天然高分子载体材料玉米醇溶蛋白研究比较活跃。WANG 等^[56]通过静电纺丝技术利用 KGM 与玉米醇溶蛋白(Zein)构建纳米原纤维薄膜。KGM 与 Zein 分子之间存在氢键,由于静电纺丝技术,使得氢键作用变得更强烈。氢键相互作用可能有助于 KGM 与 Zein 之间的生物相容性,提高机械性能。进一步添加姜黄素(Cur),与 KGM/Zein 复合膜相比,KGM/Zein/Cur 复合膜具有优异的抗菌活性,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌圈直径为(12.00±0.31)mm 和(20.00±0.26)mm。而纯 KGM 膜和纯玉米醇溶蛋白膜对微生物的生长没有明显抑制效果。王凯等^[57]以 KGM、玉米醇溶蛋白和山梨酸钾为主要材料,通过流延制备复合膜。随着山梨酸钾添加量的增加,复合膜的机械性能增强,当山梨酸钾含量为 12%(w/w)时,24 h 后对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和蜡样芽孢杆菌的抑菌圈直径分别为(11.52±0.16)、(9.22±0.21)mm 和(26.34±0.18)mm。而不含山梨酸钾的复合膜没有抑菌效果,抑菌圈为(7.00±0.00)mm。将含有 12% 山梨酸钾的复合膜用于鱼肉保鲜,与空白对照相比,鱼肉在 4 ℃

储藏时货架期可延长 4 d,说明该抗菌膜可利用于食品保鲜领域。

3.5 魔芋葡甘聚糖/明胶复合抗菌膜

WANG 等^[58]将表没食子儿茶素没食子酸酯(EGCG)加入 KGM/明胶溶液中,得到 DGG 复合膜,为了改善复合膜的性能,将芦丁官能化的纤维素纳米晶体(RCNC)添加到 DGG 基质,通过溶剂流延法制备 RCNC/DGG 复合膜。与 DGG 复合膜相比,添加 RCNC 的复合膜,对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌均表现抑制作用,且抑菌圈直径随 RCNC 的增加而增加,RCNC 添加 150 mg 时,抑菌圈分别为(38.15±0.12)mm 和(35.18±0.15)mm。RCNC/DGG 复合膜可用于食品包装和监测水产品变质。

3.6 其他

KGM 基抗菌膜一直是抗菌活性包装膜的重要研究内容,不局限于以上种类。

花色苷可能会破坏细菌的细胞膜并影响病原体的生物合成,导致细菌分解直至死亡。WU 等^[59]将红甘蓝花色苷(RCA)固定在氧化的几丁质纳米晶体(O-ChNCs)/KGM 基质中,制备 KGM/O-ChNCs/RCA 复合膜。RCA 与 O-ChNCs 产生静电相互作用,并改变了 O-ChNC 与 KGM 之间的空间结构;O-ChNCs 和 RCA 均匀分散在 KGM 膜基质中,赋予复合膜出色的紫外线阻隔性、抗氧化性、抗菌性能和 pH 敏感特性。其中 KCR-9 复合膜(KGM : O-ChNCs : RCA (% , w/v) 为 0.95 : 0.05 : 0.09)对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌表现出最高的抗菌活性。

RHIM 等^[60]将琼脂、β-角叉菜胶、KGM 和纳米粘土复合流延制备复合膜,该复合膜通过氢键、聚合物链间相互作用保持稳定,复合膜的机械性能和阻隔性能提高,且对革兰氏阳性细菌、单核细胞增生性李斯特菌具有抗菌活性。没有添加纳米粘土的复合膜,微生物种群随着时间变化而增加,无抗菌性能。该复合膜可用于食品包装,延长食品保质期,还可作为伤口敷料或皮肤护理产品应用于生物医学行业。

NI 等^[61]利用微流体纺丝技术制备 KGM/聚乙稀吡咯烷酮(PVP)/EGCG 复合膜,由于 KGM/PVP 和 EGCG 之间存在分子间的相互作用,复合膜热稳定性强,结果显示出了优异的抗菌率(对大肠杆菌抗菌率为 97.1%,对金黄色葡萄球菌抗菌率为 99.7%,对肠球菌抗菌率为 97.3%,对枯草芽孢杆菌抗菌率为 99.9%),为医疗生物薄膜材料的开发提供了简便而绿色的途径。绿原酸(CGA)是一种从金银花中提取的多酚化合物,具有极好的抗菌活性。LIN 等^[62]通过微流体纺丝技术制得了新型 KGM/聚甲基丙烯酸甲酯/CGA 复合膜,KGM 与 CGA 形成氢键,减少 CGA 与聚甲基丙烯酸甲酯之间形成的氢键数量,增大了 CGA 与聚甲基丙烯酸甲酯之间的排斥力,促进 CGA 的释放。微纤维的表面相对光滑且无裂纹,复合膜的结构稳定且致密。复合膜不仅具有良好的热

稳定性、机械性能和疏水性, 而且对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌具有抗菌性能, 其抑菌圈直径分别为(8.50±3.50)mm 和(6.50±2.10)mm。

4 结语

以 KGM 为基质制备抗菌活性包装材料应用前景广阔。可以通过引入抗菌剂、纳米粒子或分子改性的方法提高 KGM 膜的抗菌活性。另外, 以 KGM/多糖复合物或 KGM/蛋白复合物为基质, 引入抗菌活性成分混合制备复合膜, 与纯多糖膜相比, 能有效改善复合膜的力学性能、阻隔性能、抗菌性能等。鉴于 KGM 基复合抗菌膜的应用潜能, 在今后的工作中, 可深入研究 KGM 基抗菌包装膜中活性物质的控释过程, 以及在不同贮藏环境下的抗菌效果的稳定性; 同时, 对 KGM 基复合抗菌膜的安全性评价需建立相关方法和标准。

参考文献

- [1] 李学红, 金征宇, 徐学明, 等. 抗菌食品包装技术研究与应用进展[J]. 食品研究与开发, 2008, 29(10): 115–119. [LI X H, JIN Z Y, XU X M, et al. Research and application of antibacterial food packaging[J]. *Research and Application Progress of Antibacterial Food Packaging Technology*, 2008, 29(10): 115–119.]
- [2] 赵利, 王素雅, 谢俊杰. 食品抗菌包装技术研究进展[J]. 食品工业科技, 2001, 22(5): 78–80. [ZHAO L, WANG S Y, XIE J J. Research progress of food antibacterial packaging technology[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2001, 22(5): 78–80.]
- [3] 康晓鸥, 易兰花, 邓丽莉, 等. 纳米纤维素基抗菌复合材料及其在食品包装中的研究进展[J]. 食品科学, 2020, 41(11): 317–326. [KANG X O, YI L H, DENG L L, et al. Nanocellulose-based antibacterial composites and their applications in food packaging: A review[J]. *Food Science*, 2020, 41(11): 317–326.]
- [4] 陈月霞, 韩全卫, 刘家祥. 氯乙酸改性魔芋葡甘聚糖制备混凝土脱模剂的研究[J]. 新型建筑材料, 2010, 37(9): 41–44, 57. [CHEN Y X, HAN Q W, LIU J X. Preparation of concrete release agent by chloroacetic acid modified konjac glucomannan[J]. *New Building Materials*, 2010, 37(9): 41–44, 57.]
- [5] 孟凡冰, 刘达玉, 李云成, 等. 魔芋葡甘聚糖的结构、性质及其改性研究进展[J]. 食品工业科技, 2016, 37(22): 394–400. [MENG F B, LIU D Y, LI Y C, et al. Research progress of the structures, properties and modifications of konjac glucomannan[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2016, 37(22): 394–400.]
- [6] LIN W, NI Y S, LIU D Y, et al. Robust microfluidic construction of konjac glucomannan-based micro-films for active food packaging[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 137: 982–991.
- [7] 郭娟, 张进, 王佳敏, 等. 天然抗菌剂在食品包装中的研究进展[J]. 食品科学, 2021, 42(9): 336–346. [GUO J, ZHANG J, WANG J M, et al. Natural antibacterial agents and their application in food packaging: A review[J]. *Food Science*, 2021, 42(9): 336–346.]
- [8] DENISE F S, CAMILLA Y L O, FRANCIELLE S, et al. Chemical and physical characterization of konjac glucomannan-based powders by FTIR and ^{13}C MAS NMR[J]. *Powder Technology*, 2020, 361: 610–616.
- [9] ZHU F. Modifications of konjac glucomannan for diverse applications[J]. *Food Chemistry*, 2018, 256(aug.1): 419–426.
- [10] ZHANG C, CHEN J D, YANG F Q. Konjac glucomannan, a promising polysaccharide for OCDDS[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 104(1): 175–181.
- [11] 罗清楠, 赵国华, 庞杰, 等. 魔芋葡甘聚糖研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2011, 37(6): 137–140, 145. [LUO Q N, ZHAO G H, PANG J, et al. Research progress of konjac glucomannan[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2011, 37(6): 137–140, 145.]
- [12] 李娜, 罗学刚. 魔芋葡甘聚糖理化性质及化学改性现状[J]. 食品工业科技, 2005(10): 187–190. [LIN N, LUO X G. The physical and chemical properties of konjac glucomannan and the status quo of chemical modification[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2005(10): 187–190.]
- [13] NISHINARI K, WILLIAMS P A, PLILLIPS G O. Review of the physico-chemical characteristics and properties of konjac mannan[J]. *Food Hydrocolloids*, 1992, 6(2): 223–229.
- [14] 龙晓燕. 天然大分子魔芋葡甘聚糖的凝聚态基础研究[D]. 北京: 中国工程物理研究院, 2013. [LONG X Y. Basic research on condensed state of natural macromolecule konjac glucomannan[D]. Beijing: China Academy of Engineering Physics, 2013.]
- [15] YUI T, OGAWA K, SARKO A. Molecular and crystal structure of konjac glucomannan in the mannan II polymorphic form[J]. *Carbohydrate Research*, 1992, 229(1): 41–55.
- [16] LI B, XIA J, WANG Y, et al. Grain-Size effect on the structure and antiobesity activity of konjac flour[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2005, 53(19): 7404–7407.
- [17] SHEN D, WAN C, GAO S. Molecular weight effects on gelation and rheological properties of konjac glucomannan-xanthan mixtures[J]. *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, 2010, 48(3): 313–321.
- [18] 向飞, 吴考, 肖满, 等. 魔芋葡甘聚糖基可食膜的成膜机理研究进展[J]. 食品工业科技, 2020, 41(5): 340–347, 353. [XIANG F, WU K, XIAO M, et al. Progress in the mechanism of formation of konjac glucomannan-based edible film[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2020, 41(5): 340–347, 353.]
- [19] 石停凤, 潘廷跳, 鄢光欢. 魔芋葡甘聚糖复合膜及其研究进展[J]. 热带生物学报, 2016, 7(4): 510–516. [SHI T F, PAN Y T, YAN G H. Recent advances in konjac glucomannan composite membrane[J]. *Journal of Tropical Biology*, 2016, 7(4): 510–516.]
- [20] LEUANGSUKRERK M, PHUPOKSAKUL T, TANANUWONG K, et al. Properties of konjac glucomannan-whey protein isolate blend films[J]. *LWT-Food Science & Technology*, 2014, 59(1): 94–100.
- [21] TONG C, WU Z, SUN J, et al. Effect of carboxylation cellulose nanocrystal and grape peel extracts on the physical, mechanical and antioxidant properties of konjac glucomannan films[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 156: 874–884.
- [22] 贺连星, 温廷琏, 吕之奕. 流延法制膜技术[J]. 化学通报, 1996(11): 19–22. [HE L X, WEN Y L, LU Z Y. Cast film production technology[J]. *Chemical Bulletin*, 1996(11): 19–22.]

- [23] 张露, 马庆一, 陈玉璇, 等. 魔芋葡甘聚糖及其与大豆蛋白复合成膜的研究[J]. *食品科技*, 2003(10): 29–32. [ZHANG L, MA Q Y, CHEN Y X, et al. The film-forming character of konjac glucomannan and konjac glucomannan-soybean protein isolated compound[J]. *Food Science and Technology*, 2003(10): 29–32.]
- [24] 姚遥, 肖满, 严文莉, 等. 魔芋葡甘聚糖-普鲁兰多糖复合膜的制备与性能研究[J]. *食品工业科技*, 2016, 37(18): 312–316. [YAO Y, XIAO M, YAN W L, et al. Preparation and performance of konjac glucomannan and pullulan blend films[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2016, 37(18): 312–316.]
- [25] 李蒙蒙, 朱瑛, 仰大勇, 等. 静电纺丝纳米纤维薄膜的应用进展[J]. *高分子通报*, 2010(9): 42–51. [LI M M, ZHU Y, YANG D Y, et al. Progress in applications of electrospun nanofibrous membranes[J]. *Polymer Bulletin*, 2010(9): 42–51.]
- [26] 杜雨, 王林, 王维海, 等. 静电纺丝制备纳米海藻酸钠/魔芋葡甘聚糖-菊糖纤维膜[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(9): 2528–2534. [DU Y, WANG L, WANG W H, et al. Preparation and characterization of nanosodium alginate/konjac glucomannan-inulin fiber membranes by electrospinning techniques[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(9): 2528–2534.]
- [27] 李湘銮. 静电纺丝制备魔芋葡甘聚糖接枝丙烯酸抑菌吸水衬垫[D]. 广州: 仲恺农业工程学院, 2018. [LI X L. Preparation of electrospinning KGM-grift-AA antibacterial absorbent liner[D]. Guangzhou: Zhongkai College of Agricultural Engineering, 2018.]
- [28] 崔婷婷, 刘吉东, 解安全, 等. 多功能纳米纤维微流体纺丝技术及其应用研究进展[J]. *纺织学报*, 2018, 39(12): 158–165.
- [29] CUI T T, LIU J D, XIE A Q, et al. Research progress of microfluidic spinning technology for multifunctional nanofibers and application[J]. *Journal of Textile Research*, 2018, 39(12): 158–165.]
- [30] AN K, KANG H T, TIAN D T. Stabilization of soy milk using konjac glucomannan[J]. *Emir J Food Agr*, 2019(31): 526–534.
- [31] LIN W M, NI Y S, PANG J. Size effect-inspired fabrication of konjac glucomannan/polycaprolactone fiber films for antibacterial food packaging[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 149: 853–860.
- [32] XIA Y L, YU H R, CAI Y L, et al. Advantages of edible coatings with garlic essential oils combined with konjac glucomannan on preservation of grapes[C]. Chinese Institute of Food Science and Technology, 2017: 578–579. [XIA Y L, YU H R, CAI Y L, et al. Advantages of edible coatings with garlic essential oils combined with konjac glucomannan on preservation of grapes[C]. Chinese Institute of Food Science and Technology, 2017: 578–579.]
- [33] ELANSARY H O, YESSOUFOU K, SHOKRALLA S, et al. Enhancing mint and basil oil composition and antibacterial activity using seaweed extracts[J]. *Industrial Crops and Products*, 2016, 92: 50–56.
- [34] SAHENG P, EAMSAKULRAT P, MEKKERDCHOON O, et al. Production of konjac glucomannan antimicrobial film for extending shelf life of fresh-cut vegetables[J]. *Horticulturae*, 2016, 3(1): 17.
- [35] SUPPAKUL P, SOMMEVELD K, BIGGER S W, et al. Efficacy of polyethylene-based antimicrobial films containing principal constituents of basil[J]. *LWT*, 2008, 41: 779–788.
- [36] SARWAR M S, NIAZIM B K, JAHANZ Z, et al. Preparation and characterization of PVA/nanocellulose/Ag nanocomposite films for antimicrobial food packaging[J]. *Carbohydr Polym*, 2018, 184(24): 453–464.
- [37] DURAN N, DURAN M, DE JESUS M B, et al. Silver nanoparticles: A new view on mechanistic aspects on antimicrobial activity[J]. *Nanomedicine Nanotechnology Biology & Medicine*, 2016: 789–799.
- [38] LEI J, ZHOU L, TANG Y, et al. High-strength konjac glucomannan/silver nanowires composite films with antibacterial properties[J]. *Materials*, 2017, 10: 524.
- [39] 汪水平, 邹时平, 翁睿, 等. TiO_2 的抗菌机理及制备方法[J]. *广东建材*, 2006(3): 26–28. [WANG S P, ZHOU S P, WENG R, et al. Antibacterial mechanism and preparation method of TiO_2 [J]. *Guangdong Building Materials*, 2006(3): 26–28.]
- [40] 刘秋丽. 魔芋葡甘聚糖/纳米二氧化钛复合膜的制备及性能研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2014. [LIU Q L. Research on the preparation and properties of KGM/nano-TiO₂ composite film[D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2014.]
- [41] 李彦军, 高艳娟, 王勇, 等. 魔芋葡甘露聚糖-TiO₂复合薄膜的性能表征及保鲜特性分析[J]. *食品科学*, 2014, 35(12): 238–242. [LI Y J, GAO Y J, WANG Y, et al. Characterization and preservative properties of KGM-TiO₂ composite films[J]. *Food Science*, 2014, 35(12): 238–242.]
- [42] 柯忠原. 魔芋葡甘聚糖/纳米氧化锌共混膜制备及其抑菌活性研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2014. [KE Z Y. Study on the preparation of KMG/Nano-ZnO blend films and its antibacterial activity[D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2014.]
- [43] 王文果. 脱乙酰基葡甘聚糖复合抗菌膜的研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2006. [WANG W G. The research of antiseptic compound film with deacetylated glucomannan[D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2006.]
- [44] XIAO M, DAI S H, WANG L, et al. Carboxymethyl modification of konjac glucomannan affects water binding properties[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 130: 1–8.
- [45] 董佳. 羟甲基魔芋葡甘聚糖的抑菌性能和应用研究[D]. 重庆: 西南大学, 2011. [DONG J. Study on the anti-microbial activity and application research of carboxymethyl konjac glucomannan[D]. Chongqing: Southwest University, 2011.]
- [46] LI B, KENNEDY J F, PENG J L, et al. Preparation and performance evaluation of glucomannan-chitosan-nisin ternary antimicrobial blend film[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2006, 65(4): 488–494.
- [47] SUN J, JIANG H X, WU H B, et al. Multifunctional bionano-composite films based on konjac glucomannan/chitosan with nano-ZnO and mulberry anthocyanin extract for active food packaging[J].

- [Food Hydrocolloids](#), 2020, 107: 105942.
- [48] KONG M, CHEN X G, LIU C S, et al. Antibacterial mechanism of chitosan microspheres in a solid dispersing system against *E. coli*[J]. *Colloids & Surfaces B Biointerfaces*, 2008, 65(2): 197–202.
- [49] DU X, YANG L, YE X, et al. Antibacterial activity of konjac glucomannan/chitosan blend films and their irradiation-modified counterparts[J]. [Carbohydrate Polymers](#), 2013, 92(2): 1302–1307.
- [50] NAIR S B, JYOTHI A N, SAJEEV M S. Chitosan-konjac glucomannan-cassava starch-nanosilver composite films with moisture resistant and antimicrobial properties for food-packaging applications[J]. *Starch Stärke*, 2017, 69(1-2).
- [51] SUN J S, JIANG H X, LI M W, et al. Preparation and characterization of multifunctional konjac glucomannan/carboxymethyl chitosan biocomposite films incorporated with epigallocatechin gallate[J]. [Food Hydrocolloids](#), 2020, 105: 105756.
- [52] XU X, LI B, KENNEDY J F, et al. Characterization of konjac glucomannan-gellan gum blend films and their suitability for release of nisin incorporated therein[J]. [Carbohydrate Polymers](#), 2007, 70: 192–197.
- [53] YU D, SUN J, WANG L, et al. Development of antimicrobial packaging materials by incorporation of gallic acid into Ca^{2+} -crosslinking konjac glucomannan/gellan gum films[J]. [International Journal of Biological Macromolecules](#), 2019, 137: 1076–1085.
- [54] NISAR T, WANG Z C, YANG X, et al. Characterization of citrus pectin films integrated with clove bud essential oil: Physical, thermal, barrier, antioxidant and antibacterial properties[J]. [International Journal of Biological Macromolecules](#), 2018, 106: 670–680.
- [55] LEI Y, WU H, JIAO C, et al. Investigation of the structural and physical properties, antioxidant and antimicrobial activity of pectin-konjac glucomannan composite edible films incorporated with tea polyphenol[J]. [Food Hydrocolloids](#), 2019, 94(SEP.): 128–135.
- [56] WANG L, MU R J, LI Y, et al. Characterization and antibacterial activity evaluation of curcumin loaded konjac glucomannan and zein nanofibril films[J]. 2019, 113: 108293.
- [57] 王凯, 李巍, 吴考, 等. 山梨酸钾对魔芋葡甘聚糖/玉米醇溶蛋白复合膜的性能和抑菌效果的影响[J]. 食品工业科技, 2017, 38(11): 276–280. [WANG K, LI W, WU K, et al. Effect of potassium sorbate on properties and antibacterial effect of konjac glucomannan/zein composite films[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2017, 38(11): 276–280.]
- [58] WANG L, LIN L Z, GUO Y Y, et al. Enhanced functional properties of nanocomposite film incorporated with EGCG-loaded dialdehyde glucomannan/gelatin matrix for food packaging[J]. [Food Hydrocolloids](#), 2020, 108: 105863.
- [59] WU C H, LI Y L, SUN J S, et al. Novel konjac glucomannan films with oxidized chitin nanocrystals immobilized red cabbage anthocyanins for intelligent food packaging[J]. [Food Hydrocolloids](#), 2020, 98: 105245.
- [60] RHIM J W, WANG L F. Mechanical and water barrier properties of agar/ κ -carrageenan/konjac glucomannan ternary blend biohydrogel films[J]. [Carbohydrate Polymers](#), 2013, 96(1): 71–81.
- [61] NI Y S, LIN W M, MU R J, et al. Facile fabrication of novel konjac glucomannan films with antibacterial properties via microfluidic spinning strategy[J]. [Carbohydrate Polymers](#), 2019, 208: 469–476.
- [62] LIN W M, NI Y S, PANG J. Microfluidic spinning of poly(methyl methacrylate)/konjac glucomannan active food packaging films based on hydrophilic/hydrophobic strategy[J]. [Carbohydrate Polymers](#), 2019, 222: 114986.