



生物质基抗菌材料制备及其应用进展

肖文哲[†], 朱美霖[†], 张可, 刘逸尘, 赵伟东, 阎继鹏^{*}, 孙剑^{*}

北京理工大学生命学院, 北京 100081

[†]同等贡献

^{*}通讯作者, E-mail: jipeng.yan@bit.edu.cn; jiansun@bit.edu.cn

收稿日期: 2024-10-18; 接受日期: 2024-12-09; 网络版发表日期: 2024-12-31

国家自然科学基金面上项目(编号: 22078023)资助

摘要 应对病原微生物(如细菌)感染是人类生命健康所面临的挑战之一. 生物质基抗菌材料具有可再生、可降解、可改性及生物相容性好等优点, 是近年来的研究热点之一. 本文系统综述了近年来纤维素、木质素及壳聚糖等代表性生物质基抗菌材料的制备及其应用进展, 涵盖生物质抗菌原理分析、材料制备方法及其抗菌性能优化策略(如季铵化、氨基硅烷化、羧甲基化、硫醇化等结构改性, 以及纳米金属或金属氧化物颗粒组成复配等). 重点介绍了生物质基材料与抗菌分子的接枝原理、金属或非金属复合材料性质及实际应用情况(如医疗、食品保鲜、日用化妆品、纺织及污水处理等). 最后, 总结了生物质基抗菌材料的研发现状和挑战, 并对其未来的发展趋势进行了展望.

关键词 生物质, 纤维素, 壳聚糖, 木质素, 抗菌材料

1 引言

细菌广泛存在于人们的日常生活中, 其中包括很多致病菌, 如金黄色葡萄球菌、幽门螺杆菌及大肠杆菌, 会引发各种疾病, 如肺炎、败血症、骨髓炎等, 严重威胁人类健康^[1]. 在实际治疗过程中, 抗菌消杀的处理至关重要. 然而, 传统抗菌材料往往会因消杀效率低、易产生细菌耐药性等问题阻碍正常治疗. 例如, 银纳米颗粒作为一种传统、高效的抗菌剂有着很好的抗菌效果. 但在使用过程中, 银离子具有潜在释放的风险, 从而对人体、其他动植物以及环境造成潜在危害^[2]. 此外, 人体直接接触银离子, 也会引起皮肤细胞的毒性反应和过敏反应^[3]. 为了降低抗菌剂的毒副作用,

人们往往需要严格限制其使用剂量. 然而, 降低抗菌剂的使用剂量会导致其杀菌效果减弱. 因此, 人们致力于开发新型高效、长效及低毒的抗菌基材(如纳米抗菌材料、水凝胶抗菌材料、表面涂敷材料等), 以保证负载在其上的抗菌剂能够持续有效地发挥抗菌性能, 而抑制抗菌剂的有害释放. 其中, 天然生物质高分子材料(如壳聚糖、木质素及纤维素), 凭借其独特的高度聚合结构、生物活性、自然降解能力、低生物毒性, 可作为理想的抗菌材料基材. 同时, 产量大、价格低廉和容易获取等特点使得这些物质具有良好的商业应用前景. 因此, 相关研究引起了人们的高度重视.

壳聚糖是甲壳素 N -脱乙酰基的产物, 在 C -2位上被一个氨基所取代, 它是海洋节肢动物及众多昆虫的甲

引用格式: Xiao W, Zhu M, Zhang K, Liu Y, Zhao W, Yan J, Sun J. Progress in preparation and application of biomass-based antibacterial materials. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 168–187, doi: 10.1360/SSC-2024-0246

壳、菌类和藻类细胞膜、软体动物甲壳的主要成分,具有良好的生物降解性、生物相容性、抗菌活性.壳聚糖的抗细菌和真菌能力已被广泛报道^[4],可以用于单独开发为抗菌材料,也可以制成药物载体与抗菌剂一起发挥协同作用服务医疗领域^[5].木质素是仅次于纤维素的第二大植物天然高分子聚合物,占到植物细胞壁的20%~30%.它是由3种苯丙烷单元通过醚键和碳碳键相互连接形成的复杂三维网络结构的高分子,具备大量芳环结构、酚羟基和醌基等活性基团.它具有增强植物细胞壁强度、帮助植物抵御生物降解的功能.木质素具有天然的抗菌活性,通过一定的物理/化学改性,可以制备出具有优良抗菌效果的可降解材料^[6].纤维素是由葡萄糖单元通过 β -1,4苷键连接而成,是植物细胞壁的主要成分,是在自然界中分布最广、含量最多的一种多糖,占植物碳含量的50%以上^[7].纤维素被认为是一种生物可降解、环境友好的有机材料.通过对纤维素分子结构中的羟基进行化学改性,可以与抗菌剂进行接枝并制备纤维素基抗菌材料.此外,三种生物质来源丰富,作为基础材料成本相对低廉.对于壳聚糖而言,成本相对较低、工艺简单的有机抑菌剂与其结合制成的复合材料适合大规模应用,而高成本的金属纳米颗粒复合和化学改性材料可适用于特定的医疗材料、食品包装等.此外,作为制浆产业的副产物,以木质素作为基材合成的抗菌材料的成本相对较低,适合大规模生产,尤其在包装、纺织品和农业领域具有较好的成本效益.不同于壳聚糖和木质素,由于纤维素本身的抗菌性能较弱.为了增强其抗菌效果,通常需要通过化学改性或与其他抗菌剂(如金属纳米颗粒、有机抑菌剂等)复合,因此会增加额外的成本.但纤维素良好的生物降解性和环保性一定程度上降低其后处理成本,从而使其在医疗、纺织、食品包装等领域同样具有较大潜力.

如今,生物质抗菌材料在医疗、食品保鲜、日用化妆品、纺织及污水处理方面有着广泛的应用(图1)^[8].生物质高分子材料大致以三种方式实现抗菌效果:(1)自身带有天然抗菌活性基团(如木质素中的酚羟基和壳聚糖中的伯胺基);(2)通过分子衍生化改善原有天然材料结构、强化功能基团,以增强抗菌效果,如季铵化、羧甲基化等;(3)天然材料与现有的抗菌剂结合,发挥综合效能,弥补现有抗菌剂中的不足(如分散性能不佳、容易失效等问题),从而得到高效低毒的抗菌材



图1 (网络版彩图)生物质基抗菌材料的应用领域(分类依据来源于CNKI)

Figure 1 (Color online) Application fields of biomass-based antibacterial materials (classification based on CNKI).

料.本综述从这三个角度介绍了当前生物质抗菌材料的自身抗菌特性、改性方式、生物质与抗菌剂的结合特点,各个结合方式的优缺点等.最后,总结了生物质抗菌材料发展方向和目前面临的一些挑战.

2 壳聚糖抗菌材料

随着抗菌材料日益受到重视,壳聚糖抗菌材料因其良好的生物相容性、抗菌能力和低毒性逐渐脱颖而出^[9,10].本节首先介绍壳聚糖的基本结构及其抗菌作用机制,进而探讨通过化学改性提升壳聚糖抗菌性能和溶解性等的策略,如引入功能基团增强其抗菌活性.其次探讨了壳聚糖与无机金属纳米颗粒结合制备复合抗菌材料的方式及其抗菌作用,总结了一些有代表性的壳聚糖与有机抗菌剂接枝结合的制备方法及其协同增强抗菌的效果.

2.1 壳聚糖抗菌材料介绍

作为一种具有抗菌活性阳离子聚合物,壳聚糖主要提取自虾和蟹等甲壳类动物的壳^[11].如图2a所示,壳聚糖由 β -(1 $\rightarrow$ 4)-N-乙酰葡萄糖胺和葡萄糖胺单位组成^[12],其具有的主要特性(如生物相容性、可降解性、阳离子性、可调控性等^[13])使其对许多革兰氏阳性和阴性病原菌表现出天然的抗菌活性并且对哺乳动物细胞毒性较低^[5,14].壳聚糖可改变其细胞超微结构,对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌具有杀菌作用^[15].研究人员

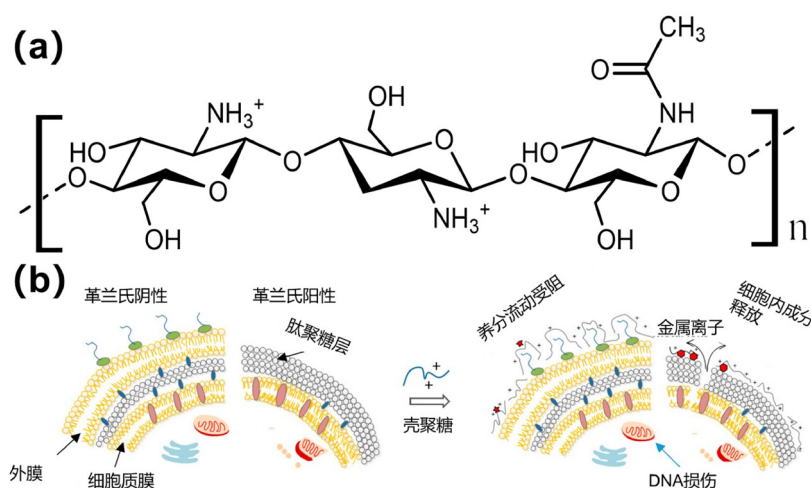


图2 (网络版彩图) (a) 壳聚糖结构式^[12]; (b) 壳聚糖对革兰氏阳性和阴性细菌作用方式^[17]

Figure 2 (Color online) (a) Structural formula of chitosan [12]. (b) The mode of action of chitosan on Gram positive and Gram negative bacteria [17].

已经提出了几种关于作用方式的假设(图2b)。比如, 由于壳聚糖的质子化氨基和细菌细胞表面带负电荷的残基结合从而能够抑制细胞膜的生物合成^[16]。其他可能的作用方式包括壳聚糖与DNA结合, 在mRNA渗透到微生物细胞核后抑制mRNA的翻译; 能够螯合细菌生存至关重要的关键金属离子; 作为阻断剂阻止营养物质和氧气进入细胞等^[17]。在弱酸性环境($\text{pH} < 6.5$)下, 天然壳聚糖的氨基通过质子化带正电, 进而可与带负电的细菌细胞壁相互作用, 同时增加链的伸展性和分散性并提高溶解度。然而在中性或碱性条件下壳聚糖的溶解性下降, 无法有效扩散到细菌表面, 抗菌效果也随之受限^[18]。因此, 可以通过化学改性、与抗菌剂结合等其他手段优化壳聚糖抗菌材料的物化性能。

2.2 壳聚糖化学改性

壳聚糖主链上氨基的正电荷中心作用相对较弱, 可通过化学改性提高抗菌作用^[11,19]。具体而言, 壳聚糖结构中有三个主要的官能团提供反应活性位点, 即氨基、N-乙酰基和分别位于C3和C6位的羟基。通过对这些活性位点进行改性(如季铵化^[20-22]、羧甲基化^[23-25]和硫酸化^[26,27]等)可以使改性壳聚糖对多种细菌具有抗菌效果, 因此拓宽了其应用领域^[28]。

接枝季铵基团使壳聚糖在多糖骨架上实现永久阳离子电荷, 能够在较宽的pH环境下保持稳定的正电荷, 通过强静电吸附导致细胞膜破裂进而增加其抗菌

性^[29]。例如, Hoque等^[20]发现羟丙基三甲基氯化铵接枝的壳聚糖(HTCC)对耐药细菌和病原真菌均具有活性, 并表现出很高的杀菌速率(可在60~120 min内杀死病原体)。季铵化后的壳聚糖还可以将细菌和真菌的细胞膜作为靶体, 导致膜破裂, 有效阻止细菌的耐药性。利用壳聚糖分子中氨基的反应活性, 研究人员通过使用过量碘甲烷进行甲基化反应, 合成制备了碘化N,N,N-三甲基壳聚糖季铵盐(TMCI)。研究发现, TMCI不仅在不同pH条件下均具有良好的水溶性, 并且对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌展现出高效杀菌作用^[30]。羧甲基壳聚糖(CMCS)是一种通过羧甲基化得到的水溶性壳聚糖衍生物^[31]。研究人员通过在碱性条件下引入羧甲基基团开发了一种基于壳聚糖的多重刺激响应型纳米酶冷冻凝胶^[23]。质子化后的CMCS不仅可以通过静电相互作用捕捉细菌, 而且在近红外光照射下纳米酶会产生活性氧(ROS), 可以与氮氧化物(NO_x)共同作用, 通过氧化应激作用以及光热效应杀死细菌, 从而实现多重抗菌效果。此外, CMCS也显示出更强的抗真菌效力。研究表明, 涂有CMCS的纱布能够有效阻止白色念珠菌的生长。与壳聚糖涂层纱布相比, CMCS涂层纱布周围形成透明区更大, 抗菌效果更好^[32]。类似地, 对壳聚糖硫酸化改性可以增强其抗菌能力。研究人员开发了由N-酰基硫酸化壳聚糖制成的新型双功能硫酸化壳聚糖3D支架, 可对废水中的铜绿假单胞菌进行杀灭, 而其杀菌作用可能与巯基、长烷基链有关, 并且该材

料可以与藻酸盐生物膜存在硫醇相互作用, 进一步提升其杀菌功效. 此外, 这种硫聚物支架具有三维相互连接的分级孔结构, 还具备吸附废水中的甲基橙染料的功能, 从而降低该染料氧化分解形成致癌物质污染环境的可能性^[33].

2.3 壳聚糖与无机金属纳米颗粒结合

近年来, 金属纳米颗粒复配壳聚糖制备抗菌材料已成为该领域的研究热点^[34]. 金属纳米颗粒具有可调节的尺寸、形状及表面特性, 对人类病原菌和真菌具有抗菌活性, 在生物医学领域有着极大的应用潜力^[35]. 然而金属纳米颗粒在使用时容易发生团聚, 会导致抗菌效果降低. 壳聚糖可以通过其多糖链的氨基基团, 减少纳米颗粒团聚, 从而提高其分散性和稳定性. 此外, 高浓度的金属离子对人体细胞有潜在毒性, 生物相容性较差. 壳聚糖可以与金属离子配位形成稳定的络合物, 有效减缓金属离子的释放速度, 从而降低毒性风险^[36]. 同时, 壳聚糖生物相容性好、天然抗菌, 其与金属离子的结合可以发挥更强的协同抗菌作用^[37]. 一些研究发现壳聚糖银纳米复合材料对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌活性强于壳聚糖, 主要得益于银纳米颗粒(AgNPs)的加入. 并且根据Saha等^[38]的研究, 壳聚糖还可以提高生物合成的金纳米颗粒(AuNPs)的稳定性和功效. AgNPs可以积累在细菌膜上并形成凹坑, 这将导致生物必需的脂多糖分子和细菌膜蛋白泄漏, 最终导致细菌细胞死亡^[39]. Shinde等^[40]使用李子的叶提取物原位还原硝酸银, 并将AgNPs和壳聚糖复配生成抗菌材料. 这种复合材料具有协调和双重抗菌作用, 可以更有效地抑制多重耐药病原菌菌株的生长. 但是纳米金属颗粒在长时间使用中可能会聚集或溶出, 影响其稳定性和抗菌持久性. 研究人员开发了一种含有共价有机框架(COFs)固定化AgNPs的壳聚糖薄膜. COFs由于其独特的纳米级多孔结构以及良好的化学和热稳定性, 可以有效地分散和固定AgNPs, 防止它们在基质中的聚集, 从而充分发挥抗菌作用并延长材料的使用寿命^[41].

壳聚糖与其他金属氧化物结合也可以提高该材料的抗菌性能. 研究人员使用壳聚糖为稳定剂, 与铜/氧化亚铜(Cu/CuO)纳米复合材料结合, 形成壳聚糖-Cu/CuO纳米复合材料. 一方面CuO纳米颗粒通过产生ROS和释放铜离子来杀菌. 另一方面, 壳聚糖通过电

荷相互作用破坏细菌膜, 并作为稳定剂增强纳米颗粒的稳定性和分散性. 图3显示采用伤寒沙门氏菌和金黄色葡萄球菌来评估合成的纳米复合材料的抗菌活性, 可以看出这种复合材料能有效抗菌, 并且较高的复合材料浓度导致更大的抑制区^[42].

氧化锌(ZnO)是一种对不同种类的细菌都表现出抗菌活性的材料, 其作用机制主要来源于紫外光或短波长可见光照射下产生的ROS^[43]. 将壳聚糖和ZnO纳米复合材料结合在一起通过协同作用提高该纳米复合材料抗菌性能. 并且发现壳聚糖-ZnO纳米复合材料对革兰氏阴性菌表现出更高的抗菌活性, 这是由于革兰氏阴性菌细胞的膜带负电荷与带正电荷的复合材料之间的吸引力^[44]. 研究人员通过在阴离子官能化的壳聚糖上负载氧化锌/硫化镉量子点(ZnO/CdS QDs), 并结合微波照射研发出了一种新型纳米复合材料. 该材料不仅对革兰氏阴性菌(如大肠杆菌)和革兰氏阳性菌(如枯草芽孢杆菌)表现出优异的抗菌活性, 还可以通过改变pH值来再生并重复使用^[45]. 其他金属氧化物复合材料也表现出良好的抗菌性能, 如Lan等^[46]使用二氧化钛(TiO₂)开发了一种壳聚糖基TiO₂纳米多功能薄膜,

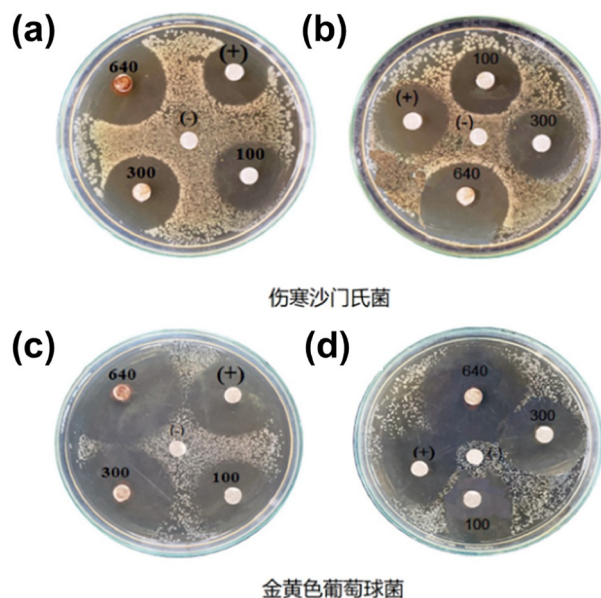


图3 (网络版彩图)对伤寒沙门氏菌和金黄色葡萄球菌的抗菌活性: (a, c) Cu/Cu₂O NPs-壳聚糖; (b, d) Cu/Cu₂O NPs-PVP (对照: 氯霉素(+)和无菌水(-))^[42]

Figure 3 (Color online) Antibacterial activity against *Salmonella typhi* and *Staphylococcus aureus*: (a, c) Cu/Cu₂O NPs-chitosan; (b, d) Cu/Cu₂O NPs-PVP (control: chloramphenicol (+) and sterilized water (-))^[42].

TiO₂掺入聚合物薄膜中不仅可以显著提高机械性能和稳定性, 并且提高了壳聚糖膜的抗菌活性, 这是由于TiO₂产生的ROS可以通过氧化细胞膜中的磷脂分子, 来阻断大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的生长。

2.4 壳聚糖结合有机抑菌剂

壳聚糖可以与一些天然有机抗菌剂结合来进一步增强其抗菌性能。这些有机化合物通常具有较低的毒性和良好的生物相容性, 并且可以通过改变细胞膜流动和通透性、干扰细菌代谢途径等发挥抗菌作用^[47]。将壳聚糖与一些有机抗菌剂结合, 壳聚糖可以通过静电作用破坏细胞膜, 同时有机抗菌剂可通过抑制细菌代谢、干扰蛋白质或酶的合成、渗透细胞膜等方式产生协同抗菌效应, 从而显著提高抗菌效果^[48]。然而, 纯壳聚糖对革兰氏阴性菌效果有限, 尤其在酸性环境中稳定性较差。为此, 研究人员以乙酸和聚乙烯氧化物(PEO)作为溶剂和纺丝剂, 采用静电纺丝法制备了壳聚糖-漆酚复合纳米纤维膜, 有效增强了壳聚糖的抗菌活性。该复合膜对革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌均显示出显著的抗菌活性, 这归因于漆酚的酚羟基和不饱和烷基链能够应对更广泛的病原体。即使在高酸性环境中, 该复合膜也能保持结构完整性^[49]。此外, 香芹酚(一种芳香植物制成的精油组分)可以用来制备壳聚糖-香芹酚薄膜, 对大肠杆菌和李斯特菌等致病菌表现出强大的抗菌能力^[50]。

不仅如此, 其他有机物质的引入也可显著改善壳聚糖基抗菌材料的性能。例如, 黑叶豆富含的黄酮类和多酚类化合物具有优异的抗氧化和抗菌性能, 研究人员通过黑叶豆与壳聚糖和聚乙烯醇形成氢键, 提高了复合材料的机械强度和热稳定性^[51]。在进一步的研究中, 通过电化学偶联方法将苯并噻唑引入壳聚糖中, 从而制备具有增强抗菌性能的苯并噻唑壳聚糖衍生物。这些衍生物不仅在体外实验中展现出对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的显著抑制效果, 且在体内实验中对白色大鼠引发的腹膜炎表现出良好的抗菌活性。此外, 作为一种天然五环三萜类化合物, 熊果酸具有抗炎、抗氧化、抗菌等多种生物活性和一定的酶抑制作用。研究人员采用浸渍处理将熊果酸附着在壳聚糖纤维上, 通过熊果酸浸渍和三聚磷酸盐(TPP)交联, 开发具有增强抗菌和机械性能的壳聚糖纤维。熊果酸的加入主要针对抗菌增强, 而TPP交联侧重于机械改进, 显

著提高了对革兰氏阳性菌的抗菌能力。由于革兰氏阴性菌如大肠杆菌, 具有较薄的肽聚糖层和额外的外膜, 可提供额外的保护以抵御外部因素。因此, 用熊果酸处理的壳聚糖纤维可能无法克服大肠杆菌的保护机制(图4)。而革兰氏阳性菌, 如金黄色葡萄球菌在其细胞壁上有一层厚的肽聚糖层, 更容易受到抗菌剂抑制作用^[52]。同样的, 由多种萜烯类化合物构成的天然植物精油广藿香油, 是一种具有抗菌、抗炎和抗氧化等生物活性的化合物, 研究人员采用复凝聚法制备了嵌有广藿香油的壳聚糖-明胶微胶囊, 将制备好的微胶囊通过2D树脂交联方法接枝到棉织物上, 使其能持续释放广藿香油并提供抗菌效果。由于壳聚糖本身具有一定的抗菌性能, 壳聚糖-明胶微胶囊与棉织物结合后, 还能确保抗菌物质稳定释放, 延长抗菌效果^[53]。此外, 表1总结了壳聚糖抗菌材料及其在抗菌方面的特点。

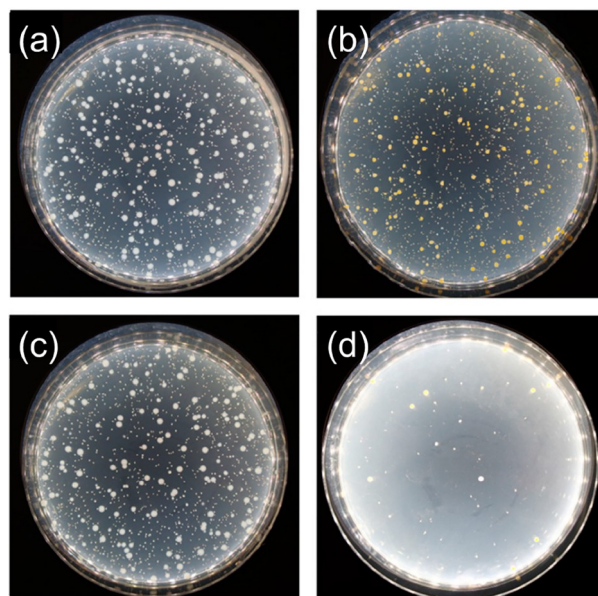


图4 (网络版彩图) 7%壳聚糖和7%壳聚糖浸渍熊果酸2 h的样品的抗菌活性。(a) 7%壳聚糖样品, 培养皿中稀释 10^{-1} 的大肠杆菌;(b) 7%壳聚糖浸渍熊果酸, 培养皿中稀释 10^{-1} 的大肠杆菌;(c) 7%壳聚糖样品, 培养皿中稀释 10^{-1} 的金黄色葡萄球菌;(d) 7%壳聚糖浸渍熊果酸, 用稀释度为 10^{-1} 的金黄色葡萄球菌培养物制成的培养皿^[52]

Figure 4 (Color online) Antibacterial activity of samples soaked with 7% chitosan and 7% chitosan in ursolic acid for 2 h. (a) *Escherichia coli* diluted 10^{-1} in a culture dish with 7% chitosan sample; (b) 7% chitosan impregnated with ursolic acid, diluted 10^{-1} with *Escherichia coli* in a culture dish; (c) 7% chitosan sample, diluted 10^{-1} with *Staphylococcus aureus* in a culture dish; (d) a culture dish made of 7% chitosan impregnated with ursolic acid and diluted with 10^{-1} *Staphylococcus aureus* culture [52].

表 1 壳聚糖抗菌材料的分类、作用细菌、特点
Table 1 Classification, functional bacteria and characteristics of chitosan antibacterial materials

类别	抗菌材料	作用细菌	特点	参考文献
化学改性	羟丙基三甲基氯化铵接枝的壳聚糖 (HTCC)	金黄色葡萄球菌 大肠杆菌	对耐药细菌和病原真菌均具有活性	[20]
	碘化 N,N,N -三甲基壳聚糖季铵盐 (TMCI)	金黄色葡萄球菌 大肠杆菌	具有良好的水溶性	[30]
	羧甲基壳聚糖	白色念珠菌	更强的抗真菌效力	[32]
	N -酰基巯基化壳聚糖(CMCS)	金黄色葡萄球菌 铜绿假单胞菌	具有三维相互连接的分级孔结构	[33]
	壳聚糖包覆银纳米粒子 (CH-AgNPs)	金黄色葡萄球菌 大肠杆菌 多重耐药菌	展现出良好的稳定性和低毒性	[40]
无机金属纳米颗粒	壳聚糖/共价有机框架固定银纳米粒子复合膜	金黄色葡萄球菌 大肠杆菌	具有较强机械性能、紫外光屏障性能	[41]
	壳聚糖-Cu/CuO纳米复合材料	金黄色葡萄球菌 伤寒沙门氏菌	增加稳定和分散性, 提高长期抗菌活性	[42]
	壳聚糖-ZnO纳米复合材料	革兰氏阴性菌	对细菌的吸引力增强	[44]
	壳聚糖上负载氧化锌/硫化镉量子点 (ZnO/CdS QDs)	枯草芽孢杆菌 大肠杆菌	可以通过改变pH值来再生并重复使用	[45]
	壳聚糖基TiO ₂ 纳米多功能薄膜	金黄色葡萄球菌 大肠杆菌	显著提高稳定性和抗菌活性	[46]
有机抑菌剂	壳聚糖-漆酚复合纳米纤维膜	金黄色葡萄球菌 大肠杆菌	广谱抗菌、适用于高酸性环境中	[49]
	壳聚糖-香芹酚薄膜	金黄色葡萄球菌 大肠杆菌	对一些致病菌表现出强大的抗菌能力	[50]
	黑叶豆/聚乙烯醇壳聚糖复合材料	金黄色葡萄球菌 大肠杆菌	具有优异的抗氧化和抗菌性能	[51]
	熊果酸/三聚磷酸盐(TPP)壳聚糖纤维	金黄色葡萄球菌	抗菌增强的同时TPP交联增强机械性能	[52]
	广藿香油-壳聚糖明胶微胶囊	金黄色葡萄球菌 大肠杆菌	确保抗菌物质稳定释放、延长抗菌效果	[53]

2.5 壳聚糖在抗菌领域的应用

壳聚糖因其优异的抗菌性能和天然的生物相容性, 在抗菌材料领域得到了广泛的应用^[54]. 除了可以通过化学改性提高抗菌能力, 壳聚糖也可以和一些无机金属结合作用于细菌并干扰其正常代谢. 此外, 壳聚糖还可以和一些有机化合物结合, 在有良好抗菌性能的同时具有低毒性和良好的生物相容性. 近年来, 壳聚糖被广泛应用于生物医学、环境保护、食品包装等领域. 在生物医学方面, 壳聚糖可以开发制备抗菌纳米颗粒^[55]以及水凝胶等^[56], 展现出更强的抗菌效果和更广的应用前景^[57]. 此外, 壳聚糖还可以制备抗菌伤口敷料^[58]、医用软膜^[59]等以有效防止感染并加速伤口愈合^[60]. 在环境保护方面, 壳聚糖基抗菌材料可用

于水处理^[61], 可以有效去除杂质和抑制病原菌的生长. 壳聚糖纳米颗粒可以用于对抗水产养殖中的细菌性疾病^[62]. 此外, 壳聚糖和氯化铝双混凝剂可以在富含蓝藻的饮用水中有效去除铜绿微囊藻细胞^[63]. 在食品包装方面, 壳聚糖基抗菌材料可以用于食品保鲜^[64]. 如Wang等^[65]以巯基改性壳聚糖为原料, 制备了具有抗菌和pH敏感的丁香酚官能化壳聚糖聚氨酯水凝胶来延长鸡肉保质期. 此外, 还可以开发薄膜以用于食品或水果保鲜等^[66,67]. 如使用壳聚糖和聚乙烯醇聚合物基质包封二氧化锗NPs, 开发了一种新型的生物活性食品级薄膜^[68].

综上所述, 壳聚糖及其复合材料在抗菌应用中展现了巨大的潜力, 通过化学改性和与其他抗菌物质的结合, 可以开发出高效的抗菌复合材料, 且在较宽的

pH范围内表现出良好的抗菌活性。然而,在实际应用中存在一些挑战,如部分化学改性过程复杂且成本较高,需要进一步优化;同时,如何在保持高效抗菌性能的同时降低对环境和人体的潜在毒性也是亟待解决的问题。因此,未来需要加强对壳聚糖复合材料稳定性、可加工性和环境友好性的研究,并开发更加绿色的制备工艺,以实现其在不同应用场景中的广泛应用。总的来说,在应对环境污染和提升人类健康的背景下,壳聚糖基抗菌材料为开发安全、环保、高效的抗菌解决方案提供了新的可能性。

3 木质素抗菌材料

木质素是植物次生壁的重要组分,同时在抵御病原菌方面发挥着重要作用。作为仅次于纤维素的第二丰富的天然聚合物,木质素具有抗菌性、抗紫外线、抗氧化等特性,在抗菌方面具有很大的应用潜力。本节首先介绍了木质素的结构和抗菌活性机制以及增强抗菌活性的方法,论述了木质素与金属纳米颗粒或有机化合物结合的制备方式和相关抗菌性能。其次,介绍了木质素在不同抗菌领域的研究进展。最后说明了木质素抗菌性能在未来的发展中面临的挑战和发展方向,促进了木质素在抗菌领域进一步的发展和应用。

3.1 木质素基本物化性能

木质素是一种非常丰富的可再生天然资源,富含苯环、酚羟基、含氧官能团,具有天然的抗菌活性^[69]。木质素由苯丙烷单体聚合组成,如图5所示,从左至右依次为G型(愈创木基)、S型(紫丁香基)和H型(对羟基苯基),以醚键和碳碳单键连接,具有三维网状结构^[70]。木质素分子因有大量的苯环,其共轭效应和苯环单元的



图5 木质素的三种基本结构单元
Figure 5 The three basic structural units of lignin.

π - π 堆积作用使其具有潜在的光热效应^[71]。目前,木质素高价值利用率仅为大约5%左右,大部分用于燃烧以提供热量,从而导致这些可再生资源的严重浪费。木质素因固有的抗菌特性可被用作抗菌的理想材料,这也为高值化利用木质素提供了新方向^[72]。

木质素被认为是一种具有良好生物活性的天然抗菌材料,它具有独特的化学结构和多种活性官能团。木质素可以通过与细菌直接接触以表现出抗菌活性,也可以对其进行化学处理来提高抗菌性能。由于木质素是一种天然多酚聚合物,接触细菌后,其多酚结构会破坏细胞壁的完整性,致使膜的通透性增加,导致细胞内成分泄露,从而有效抑制微生物生长^[6]。但由于木质素组分复杂,分子量不均匀,直接用于制备抗菌材料效果不佳。因此,可以利用分馏等手段(如有机溶剂丙酮萃取)来富集低分子量木质素以增加酚羟基的含量,从而提高木质素的抗菌性能^[73]。同时,较小的木质素纳米颗粒可更容易进入细菌内部,通过影响核糖体中的蛋白质合成以进一步强化抗菌活性。例如, Gao等^[74]将分馏的木质素制成纳米颗粒(40~100 nm)可以得到增强的抗菌性能。通过平板菌落计数法(CFU)对木质素纳米颗粒的最低抑菌浓度的测定结果表明,当木质素纳米颗粒浓度达到5 mg/mL时,对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑制率达到100% (图6),而分馏木质素的抑制率仅为84.7%。这是由于木质素纳米颗粒可破坏细菌细胞的结构完整性,随后被吞入细胞内影响其蛋白质合成,进而形成动态抗菌过程^[74]。为了有效提高木质素的酚羟基含量,近年来研究人员采取了不同方法。例如, Luo等^[75]对碱性木质素进行去甲基化制备木质素基多酚(LP),原始木质素中 β -O-4'键和甲氧基上的C-O键部分破坏导致LP中酚羟基含量更高。Zhao等^[76]使用了双功能质子离子液体(PIL),在乙酸乙醇胺存在条件下,对木质素去甲基化处理,处理后的木质素中酚羟基含量显著增加。Xu等^[77]使用 γ -戊内酯/水溶液分级分离木质素,由于低分子量的木质素含有更多的极性基团(酚类OH、羧基和脂肪族OH),所以溶解度更高,高分子量木质素溶解度更低,通过改变水的含量实现木质素的连续分离。结果表明1% γ -戊内酯水溶液分馏的木质素酚羟基含量增加最多,总酚羟基含量从2.18 mmol/g增加到2.80 mmol/g,说明了木质素的提取方法可以决定木质素的化学结构和抗菌能力^[78]。

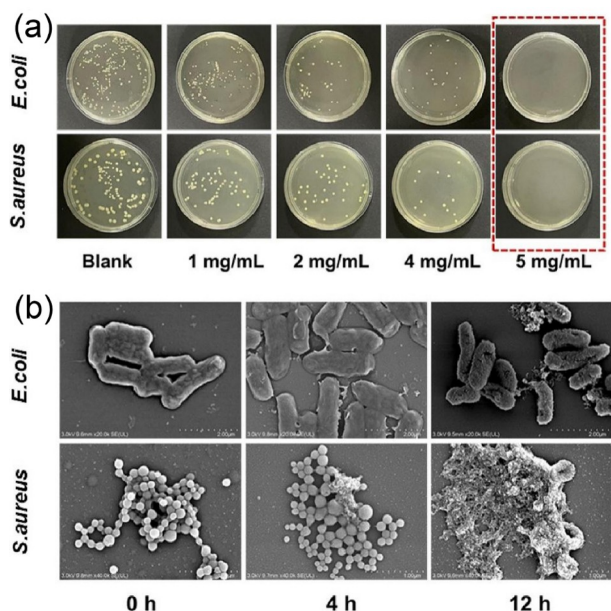


图 6 (网络版彩图) (a) 经丙酮100%分馏制备的木质素纳米颗粒的最低抑菌浓度; (b) 木质素纳米颗粒处理大肠杆菌和金黄色葡萄球菌(0、4、12 h)时的形态变化^[74]

Figure 6 (Color online) (a) Minimum inhibitory concentration (MIC) of nanocellulose obtained by 100% fractionation of acetone; (b) morphological changes of *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* treated with nanocellulose at 0, 4, and 12 h^[74].

3.2 木质素与无机金属纳米颗粒结合

金属纳米材料可以通过破坏细胞壁和膜、刺激氧化损伤、输送治疗药物和破坏细胞内成分以对抗普通细菌和抗生素耐药性细菌。然而, 金属纳米材料容易聚集并在人体内引起中毒反应, 且易受紫外线影响导致抗菌性能下降^[79]。木质素的三维结构在一定程度上缓解了金属纳米颗粒的聚集, 同时具有额外的抗紫外线性能以减缓紫外线对金属纳米材料的影响。因此, 开发木质素-金属纳米材料复合物提供了一种安全可靠的提升抗菌性能的方法^[80]。

AgNPs表现出广谱的抗菌作用, 且不易产生耐药性^[81], 木质素可以用作AgNPs的稳定剂和还原剂。Pletcher等^[82]开发了木质素作为还原剂和封端剂的木质素-纳米银颗粒(AgLNP), 对多重耐药菌的最低抑菌浓度 $\leq 5 \mu\text{g/mL}$, 在小鼠试验中以高浓度(5 mg, 浓度为100 mg/mL)皮下给药时无明显毒性且耐受性良好。Chen等^[83]对酶解木质素(EHL)进行了化学修饰, 改变了其与Ag离子间的相互作用; 进一步通过改变木质素的初始浓度成功制备了Ag/木质素三维层状纳米花, 避

免了木质素纳米片的堆积和聚集, 同时利用其折叠结构有更大的比表面积, 促进纳米颗粒的分散和提高长期抗菌活性。为了增加木质素对目标Ag离子的亲和力, 木质素官能化处理是必不可少的。在木质素上引入更多反应性氨基被认为是最有效的方法之一。Chen等^[84]将牛皮纸木质素进行胺化处理, 制备胺化木质素(amine lignin, AL), AL可以捕获Ag(I)并还原为金属Ag(0), 从而在AL表面形成AgNPs, 使得到的Ag@AL复合物表现出对革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌的抗菌活性。Li等^[85]将碱性木质素进行季铵化改性, 合成两性木质素(amphoteric lignin, AML), 丰富的季铵基团有良好的抑菌能力, 在微波照射下与AgNPs合成两性木质素复合材料(AML@AgNPs), 带正电荷的AML可以有效捕获细菌, 从而促进AML@AgNPs对细菌的黏附(图7)。此外, Rocca等^[86]将AuNPs与碱性木质素结合制备抗菌复合材料, AuNPs表现出抗菌活性, 碱性木质素作为AuNPs的还原剂和稳定剂。通过实验表明, 该复合材料在黑暗条件下对细菌细胞无毒性, 光线照射6 h后对革兰氏阳性菌和阴性菌均表现杀菌作用。

硫化铜(CuS)纳米材料因具有光热效应和拟过氧化氢酶催化活性等抗菌机制被用作光热抗菌材料, 但其单独使用性质不稳定且容易团聚导致抗菌性能削弱。人们探究利用木质素磺酸钠(LS)分散和稳定CuS纳米颗粒, 开发木质素/CuS复合材料, 显著提升复合材料的抗菌性能^[87]。金属氧化物可以产生ROS, 与金属颗粒相比抗菌性能更强。金属氧化物可以修饰木质素增强其抗菌性能。例如, Wang等^[88]将季铵化木质素与ZnO通过水热法合成了季铵化木质素/ZnO杂化复合材料, 实现了良好的分散性和强化的抗菌活性。Perveen等^[89]用姜黄素和ZnO修饰了木质素纳米颗粒, 合成了乙酰化木质素纳米颗粒, 与未修饰的木质素纳米颗粒相比具有更高的抗菌活性, 对革兰氏阳性菌、金黄色葡萄球菌和革兰氏阴性菌、大肠杆菌和铜绿假单胞菌均表现出抗菌活性。

3.3 木质素与有机化合物结合

木质素因为活性官能团数量丰富, 且能与其他聚合物相容, 因此被广泛用于构建抗菌复合材料以增强抗菌性能^[90]。An等^[91]合成了聚乙烯醇/木质素季铵盐(PVA/LQ)纳米纤维, 其中LQ赋予PVA纳米纤维抗菌活性。纳米纤维对金黄色葡萄球菌的抗菌效果随LQ含量

的增加而增强. Zou等^[92]使用木质素磺酸盐(LS)和硫酸庆大霉素(GS)合成纳米复合材料, LS可以提高GS的抗菌能力并促进伤口愈合, 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均表现出抗菌活性, 同时没有明显的细胞毒性.

为了拓宽木质素在抗菌方面的应用, 可以利用水凝胶生物相容性高和结构可调控的特点制备含有木质素的水凝胶. 与释放抗生素的水凝胶相比, 木质素的加入在降低细菌耐药性的同时还可降低其对组织细胞的毒性. Li等^[93]首先用烯丙基缩水甘油醚(AGE)将木质

素室温下进行醚化反应从而引入双键, 合成了3-烯丙氧基-2-羟基丙基木质素(lignin_{AHP}), 再将丙烯酸(AA)与lignin_{AHP}和甲基丙烯酸磺基甜菜碱(SBMA)进行交联共聚从而制得含木质素的P(AA-co-Lignin_{AHP}-co-SBMA)水凝胶(图8). 研究表明, 在两性离子偶联时, 木质素仍能保持其抗菌活性. 添加木质素后, 水凝胶的抗菌性能显著增强, 对大肠杆菌的抑菌率为94.8%, 对金黄色葡萄球菌的抑菌率为95.7%. 两性离子具有亲水性, 能与水分子相溶, 并且通过在其表面形成一层水

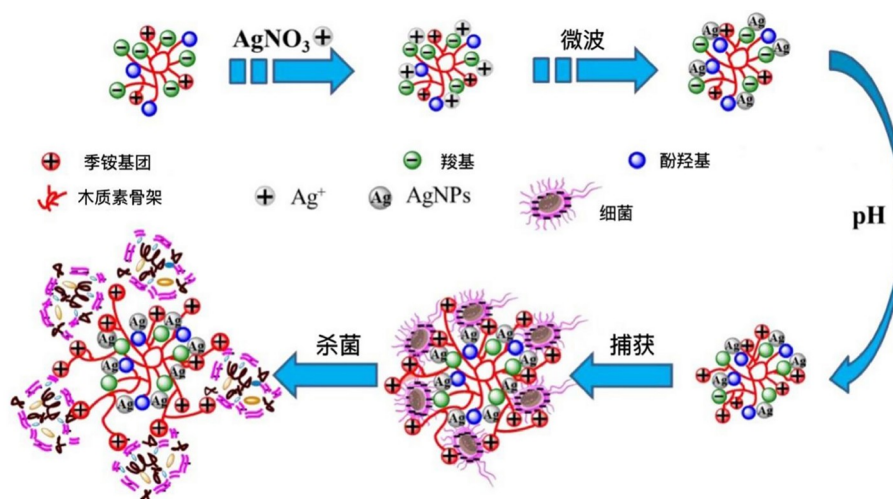


图7 (网络版彩图) AML和AgNPs的协同抗菌机制^[85]

Figure 7 (Color online) Synergistic antibacterial mechanism of AML and AgNPs [85].

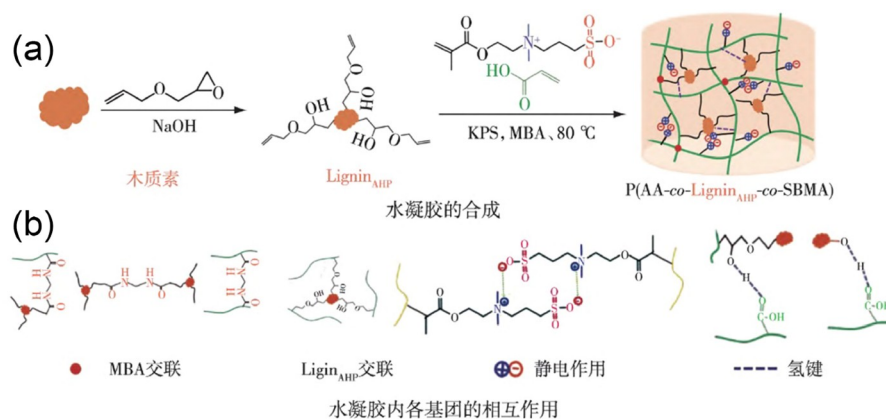


图8 (网络版彩图) P(AA-co-Lignin_{AHP}-co-SBMA)水凝胶的制备. (a) 碱木质素溶解于NaOH溶液中, 加入烯丙基缩水甘油醚(AGE)进行醚化反应得到Lignin_{AHP}. Lignin_{AHP}溶解于去离子水中, 加入SBMA, 随后加入AA、KPS和MBA, 置于80℃的油浴锅里反应30 min, 得到P(AA-co-Lignin_{AHP}-co-SBMA)水凝胶. (b) 水凝胶内各基团的作用^[93]

Figure 8 (Color online) Preparation of P(AA-co-Lignin_{AHP}-co-SBMA) hydrogel. (a) Alkali lignin is dissolved in NaOH solution and reacted with allyl glycidyl ether (AGE) to obtain Lignin_{AHP}. Lignin_{AHP} is dissolved in deionized water, and SBMA is added. Then AA, KPS, and MBA are added, and the mixture is placed in an 80 °C oil bath for 30 min to obtain P(AA-co-Lignin_{AHP}-co-SBMA) hydrogel. (b) The roles of the groups in the hydrogel [93].

合涂层来阻止细菌的黏附。

木质素还可以与其他抗菌聚合物协同作用抗菌, 两者通过协同作用获得相互增强的抗菌性能。例如, 聚六亚甲基胍(PHMG)是一种环保型聚合物抗菌剂, He等^[94]开发了一种基于PHMG和木质素的绿色抗菌剂, 通过化学偶联将PHMG接枝到木质素上, 合成Lignin-g-PHMG (L-g-P), 将L-g-P引入聚丁二酸丁二醇酯-共聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBST)和木质素的基质中制备了抗菌复合膜(P/L/L-g-P), 当L-g-P含量为4 wt%时, P/L/L-g-P表现出最佳的抑菌活性。壳聚糖(CS)是具有抗菌性能的天然多糖, Chao等^[95]以PVA为基体, 将LS和CS引入其中, 添加多壁碳纳米管(MWCNTs)制备了具有抗氧化活性和显著抗菌活性的LPC-MWCNT复合材料, 木质素和壳聚糖之间的静电相互作用增强了木质素的反应性, 加入的MWCNTs具有光热抗菌活性, 对大肠杆菌或金黄色葡萄球菌表现显著的抗菌作用。

木质素还可以与金属纳米颗粒和有机聚合物共同作用实现抗菌, 光热协同抗菌疗法可用作应对抗生素耐药细菌感染的一种有前景的策略。在基于木质素的聚多巴胺纳米银复合材料(LS-PDA-Ag)中, 木质素磺酸钠(LS)用作分散多巴胺(PDA)和AgNPs的载体, 同时用于还原Ag(I), PDA用于增强AgNPs的光热效应, 三者相辅相成形成协同光热抗菌机制, 从而进一步提高复合材料的抗菌效率, 该工作为绿色光热抗菌材料的设计提供了新视角^[96]。表2统计了各类木质素抗菌材料及其在抗菌方面的特点。

3.4 木质素在抗菌领域的应用

生物医学应用方面, 木质素适用于开发先进和可持续的生物材料, 例如含有纳米木质素的抗菌生物医学材料, 包括水凝胶、薄膜、纳米纤维和泡沫材料^[97]。纤维素纳米纤维(CNF)和木质素生产用于生物医学应用的生物气凝胶具有生物相容性、抗菌和抗氧化特性, 可以作为伤口敷料, 在生物医学领域中应用前景广阔^[98]。Li等^[99]制备了木质素基聚氨酯泡沫(LPUF), 其抑菌效果随着使用时间延长而增强, 处理大肠杆菌8 h后抑菌率达80%左右。抗菌复合泡沫可以有效促进皮肤伤口愈合, 这种抗菌又可生物降解的泡沫在创伤治疗敷料领域极具应用前景。

食品包装方面, 具有抗紫外线、抗氧化和抗菌特性的木质素可作为备选包装中的候选材料。Wang

等^[100]采用熔融热压法成功制备了PBAT-木质素-ZnO复合薄膜。将ZnO嵌入PBAT薄膜时, 木质素可以很好地分散ZnO。由于该复合膜具有较好的抗菌性, 因此可用于食品包装以防止食品霉变。Winotapun等^[101]开发的壳聚糖/木质素纳米球(LNPs)涂层包装纸可用于抗菌食品包装, 且对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均表现出了较强的抗菌活性。

纺织织物材料方面, Xu等^[102]以水溶性木质素(WSL)和工业木质素(IL)分别与聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为纺织原料, 以去离子水为溶剂, 通过静电纺丝技术开发了一种抗菌纳米纤维。开发的纳米纤维可以均匀地覆盖在口罩上以促进抗菌活性(PVP-WSL和PVP-IL对大肠杆菌的杀菌率分别为21.86%和34.08%, 对金黄色葡萄球菌的杀菌率分别为30.27%和52.64%), 并为潜在的健康应用创造了一种新颖且具有成本效益的多功能口罩材料。

在其他方面, 由于化妆品中存在大量的营养物, 有利于微生物的繁殖, 为了提高使用安全性并便于长期保存, 必须在其中添加抗菌剂。木质素作为天然无毒的抗菌剂是一个很好的选择。木质素衍生的ZnO纳米复合材料作为添加剂掺入常用的润肤液中, 以赋予抗菌特性, 还可以发挥阻挡紫外线的作用^[103]。但是, 木质素较重的颜色使其在化妆品中的使用是一个影响。为此, Zhang等^[104]研究得到较小粒径且具有较低堆积密度的木质素颗粒, 与未处理的木质素相比, 颜色明显变浅; 同时使用乙酰沉淀法成功获得了一种浅色木质素, 可用作防晒霜的添加剂, 在5 wt%的添加量下, 防晒霜的防晒系数(SPF)达到50.69。木质素和纳米木质素因其抗菌活性应用于医用纺织品, 这种纺织品可以针对抗生素不耐受的患者使用^[105]。在这些方面对于消费者使用的安全性是很重要的, 还需要进行严格的过敏反应和无毒测试。

木质素抗菌性能优良, 毒性较小。目前已开发出多种木质素基抗菌材料并取得了一定的成果。但由于木质素本身结构与性质的复杂性、抗菌性能易受提取方法影响等问题, 木质素基抗菌材料在实际应用中仍面临诸多挑战。尽管大量研究表明木质素用作抗菌剂方面有较大潜力, 但多数研究仍局限于实验室阶段。因此, 需要综合考量抗菌材料的抗菌性能、安全性、成本以及实际的应用需求, 同时进行深入的理论与实验验证。木质素抗菌材料有望拓宽天然抗菌剂的应

表 2 木质素抗菌材料的分类、作用细菌、特点

Table 2 Classification, bacteria and characteristics of lignin antibacterial materials

类别	抗菌材料	作用细菌	特点	参考文献
木质素自身抗菌	丙酮分馏木质素	金黄色葡萄球菌 大肠杆菌	解决天然木质素结构异质性和低溶解度	[74]
	γ -戊内酯/水溶液分馏木质素	金黄色葡萄球菌 大肠杆菌	增加酚羟基含量	[77]
无机金属纳米颗粒	木质素封端的纳米银颗粒 (AgLNPs)	金黄色葡萄球菌 大肠杆菌 多重耐药菌	不易产生耐药性, 低毒性, 防止纳米颗粒的聚集和突然释放	[82]
	Ag/木质素三维层状纳米花	金黄色葡萄球菌 大肠杆菌	纳米颗粒持续分散, 提高长期抗菌活性	[83]
	Ag@AL复合物	金黄色葡萄球菌 大肠杆菌	对细菌的黏附性增强	[84]
	AML@AgNPs	金黄色葡萄球菌 大肠杆菌	正电荷捕获细菌 季铵基团杀菌	[85]
	木质素纳米金颗粒复合材料	金黄色葡萄球菌 大肠杆菌	对人体无毒性	[86]
	木质素-硫化铜复合材料	金黄色葡萄球菌 大肠杆菌	木质素磺酸钠对CuS作用增强抗菌能力	[87]
	季铵化木质素/ZnO杂化复合材料	金黄色葡萄球菌 大肠杆菌	有良好的分散性和增强的抗菌活性	[88]
	ZnO和姜黄素改性合成乙酰化木质素纳米颗粒	金黄色葡萄球菌 大肠杆菌 铜绿假单胞菌	抗菌作用增强	[89]
有机聚合物	PVA/LQ纳米纤维	金黄色葡萄球菌 大肠杆菌	水溶性木质素季铵盐的季铵基团表现抗菌能力	[91]
	木质素磺酸盐和硫酸庆大霉素合成的纳米复合材料	金黄色葡萄球菌 大肠杆菌	纳米材料增加细菌周围的药物浓度, 木质素磺酸盐可以提高硫酸庆大霉素的抗菌能力	[92]
	P(AA-co-Lignin _{AHP} -co-SBMA)水凝胶	金黄色葡萄球菌 大肠杆菌	表面的水合涂层防止细菌黏附	[93]
	(P/L-g-P)复合膜	金黄色葡萄球菌 大肠杆菌	木质素和L-g-P之间存在协同抗菌作用	[94]
	LPC-MWCNT	金黄色葡萄球菌 大肠杆菌	有良好的光热抗菌能力	[95]
其他类别	基于木质素的聚多巴胺纳米银复合材料(LS-PDA-Ag)	金黄色葡萄球菌 大肠杆菌	具有协同光热抗菌机制	[96]

用, 以应对未来日益增长的细菌威胁.

4 纤维素抗菌材料

纤维素是自然界中最丰富的天然生物质资源, 主要存在于植物(树木、棉花、麻类等)和某些藻类的细胞壁及细菌分泌的生物膜中^[88]. 作为一种天然多糖, 其结构主要通过 β -1,4糖苷键连接的D-吡喃葡萄糖单元组成^[7]. 纤维素不仅来源丰富、成本低廉, 且具有生物相容性高和加工性好等优点^[106]. 此外, 纤维素本身

还具有良好的化学结构稳定性与热稳定性, 可以进一步增加其作为抗菌材料基材的优势. 部分天然纤维素基材料(如麻类纤维和竹纤维等)已具备抗菌特性, 其抗菌机制主要来源于内部含有的蒽醌化合物. 然而, 其抗菌效果并不明显且会随时间推移导致效果下降^[107]. 在此基础上, 可通过从植物中提取天然抗菌分子(靛蓝、吲哚等)与纤维素结合以进一步开发天然纤维素基抗菌材料^[108,109]. 与其他抗菌材料(壳聚糖等)相比, 纤维素本身缺乏抗菌能力难以满足实际需求^[110]. 但由于纤维素的吡喃葡萄糖基单元中C-6处存在大量

易取代的活泼羟基, 因此可实现抗菌性能并被广泛应用^[107]. 具体而言, 经预处理后的纤维素材料可负载无机金属抗菌剂或改性接枝抗菌功能基团以实现抗菌目的^[111].

4.1 纤维素负载无机金属抗菌剂

为了强化纤维素的抗菌性能, 可以将纤维素与金属纳米颗粒结合用于抗菌领域^[112,113]. 在与金属纳米颗粒结合时, 往往需要对纤维素进行改性以达到理想的抗菌效果^[114-116]. Lin等^[117]通过对细菌纤维素纳米纤维(BCNs)进行三种不同的改性处理(无改性、NaOH活化、四甲基哌啶氧化物(TEMPO)氧化)和Ag复配以对比抗菌效果. 结果表明, 由TEMPO氧化所得的BCNs结合的Ag尺寸最小且分布最均匀(20 nm左右), 这利于其穿破细胞壁屏障并易与溶解的O反应形成Ag, 进而使细胞内成分泄漏并导致细菌死亡. 采用该策略改性后的材料对大肠杆菌的抑制效果最为突出(抑菌圈直径可达10.8 mm)^[117]. 相比之下, NaOH处理后未改性的材料中Ag的尺寸较大(分别为28和35 nm左右), 对应的抑菌圈直径也较小. 与Ag相比, Cu的成本更低且还可通过其他形式负载于纤维素上. 例如, Ni等^[118]通过原位合成使Cu基金属有机框架(HKUST-1)固定于羧甲基纤维素中, 并将金属Ag固定于HKUST-1的表面或孔道中以提升抗菌效果. 该策略将Ag、Cu的抗菌性能与金属有机框架的多孔结构协同表现出了优异的抗菌效果. 改性后的纤维素有丰富的羧基与HKUST-1的金属位点结合, 且HKUST-1可作为分散剂进一步稳定金属Ag. 由于HKUST-1有一定的抗菌活性并可吸附细菌, 因此最终合成的生物复合材料对金黄色葡萄球菌的生长抑制率高达99.41%. 除了上述金属外, Au也因优异的抗菌特性而闻名. Tran等^[119]通过离子液体溶解纤维素(CEL)、羊角蛋白(KER)和氯金酸制备出具有生物相容性的复合材料. 研究表明, 由于Au的负载, 该复合材料对多重耐药细菌(如耐万古霉素粪肠球菌和耐甲氧西林金黄色葡萄球菌)的生长抑制分别达到97%和98%. 由于将Au纳米颗粒封装于复合材料中, 该材料不仅具有优异的抗菌特性, 同时也表现出较好的生物相容性. 然而, Au前驱体溶液的高成本导致应用相对较少^[120]. 此外, 金属纳米颗粒与纤维素间的相互作用需足够强并难以浸出以消除潜在的生物毒性.

与金属纳米颗粒相比, 金属氧化物由于成本较低, 且本身具有良好的生物相容性和较高的化学稳定性, 因而也常被用于与纤维素结合并表现出抗菌特性^[121]. 例如, ZnO已被证明对人体无毒且具有较强的抗菌活性^[122]. Xiao等^[123]基于大豆分离蛋白(SPI)制备了含纤维素纳米晶(CNC)和ZnO纳米颗粒的抗菌纳米复合薄膜. 该策略以CNC为生物模板并采用原位生长法制备CNC@ZnONPs纳米杂化物, 这有利于ZnONP沿着CNC表面定向排列以更好地接触细菌. 通过对比纯SPI膜(对照组)、纯CNC膜和纯ZnO膜、CNC/ZnONP膜(物理混合)和CNC@ZnONP(原位生长), 研究人员发现ZnO可有效抑制大肠杆菌和金黄色葡萄球菌, 且CNC@ZnONP抗菌效果最好(图9).

4.2 纤维素改性接枝抗菌基团

除了负载金属纳米颗粒外, 纤维素还可通过不同的改性手段(季铵化和氨基硅烷化等)接枝功能基团实现抗菌. 以季铵盐为例, 其可通过“磷脂海绵”效应将细菌细胞膜上带负电的磷脂脱除, 进而使膜降解并导致细胞死亡^[124]. 为了提升抗菌性能, Seppälä等^[125]分别采用醚化改性和氧化还原引发接枝共聚两种方式对纳米纤维化纤维素(NFC)进行了阳离子化处理以引入季铵基团. 研究表明醚化的条件更为苛刻(需强碱性反应介质), 但阳离子化效率更高. 因此其抗菌性能更强, 其

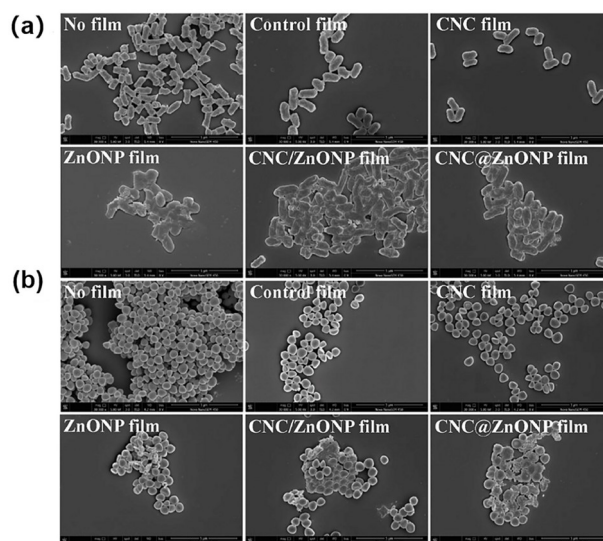


图9 (a)大肠杆菌和(b)金黄色葡萄球菌与不同材料接触后的扫描电镜图像^[123]

Figure 9 SEM images of (a) *Escherichia coli* and (b) *Staphylococcus aureus* after contact with different materials ^[123].

中醚化后的NFC对革兰氏阴性菌的抗菌效率高于革兰氏阳性菌。类似地, 近年来, Kono等^[126]在碱性环境中利用2,3-环氧丙基三甲基氯化铵(EPTMAC)选择性地将纳米纤维化细菌纤维素(NFBC)表面羟基取代为季铵盐基团(图10a)。改性后的NFBC (QNFBFC)表面带有正电荷, 对肺炎克雷伯菌(一种革兰氏阴性细菌)具有较强的抗菌作用(存活率26.6%)。

此外, 纤维素氨基硅烷化改性接枝也能实现高效抗菌, 且氨基数目、链长及氨基硅烷的取向均对接枝稳定性及抗菌效果有着重要影响。Bras等^[127]将三种不同的氨基硅烷(3-氨基丙基三甲氧基硅烷(APMS)、2-氨基乙3-氨基丙基三甲氧基硅烷(DAMS)和3-2-(2-氨基乙基氨基)乙基氨基丙基-三甲氧基硅烷(TAMS))对纤维素纳米纤维进行功能化接枝(图10b)。结果表明, 由具有最长烷基链及氮含量最高的TAMS接枝效率及稳定性更高, 这是因为较多的氨基可以提高水解动力学并限制硅烷分子的自缩合反应。因此, 其对革兰氏阳性细菌的抗菌效果最好(24 h后完全抑制枯草芽孢

杆菌生长); 由具有碳链最短的APMS所接枝的CNF对革兰氏阴性细菌的抗菌活性最高(24 h后对大肠杆菌有62.2%的杀菌活性), 这是由于革兰氏阴性细菌存在脂多糖具有更高的抵抗力, 而较长的烷基链长度由于空间位阻很难穿透这层外膜。此外, Nonglaton等^[128]通过烘箱固化和超临界二氧化碳(scCO₂)探讨了不同氨基硅烷构象对抗菌效果的影响。研究人员将氨基硅烷N-(6-氨基己基)氨基丙基三甲氧基硅烷(AHA-P-TMS)成功接枝于CNF上并发现硅烷的构象取决于固化过程: 在烘箱中固化有利于接枝硅烷的氨基基团朝外, 而在scCO₂中进行固化将产生烷基链朝外的CNF结构。实验表明对于革兰氏阴性的大肠杆菌, 抗菌活性主要取决于接枝量而非构象。对于革兰氏阳性的表皮葡萄球菌而言, 硅烷构象则十分重要, 即只有足够多的氨基朝外时材料才具有抗菌活性, 这是因为有足够的氨基可以与细胞壁相互作用。除了上述有机抗菌分子, 还可引入多酚化合物(如茶多酚)或卤代物(如卤胺)等与纤维素结合实现抗菌, 表3统计了这些成分并和其他常

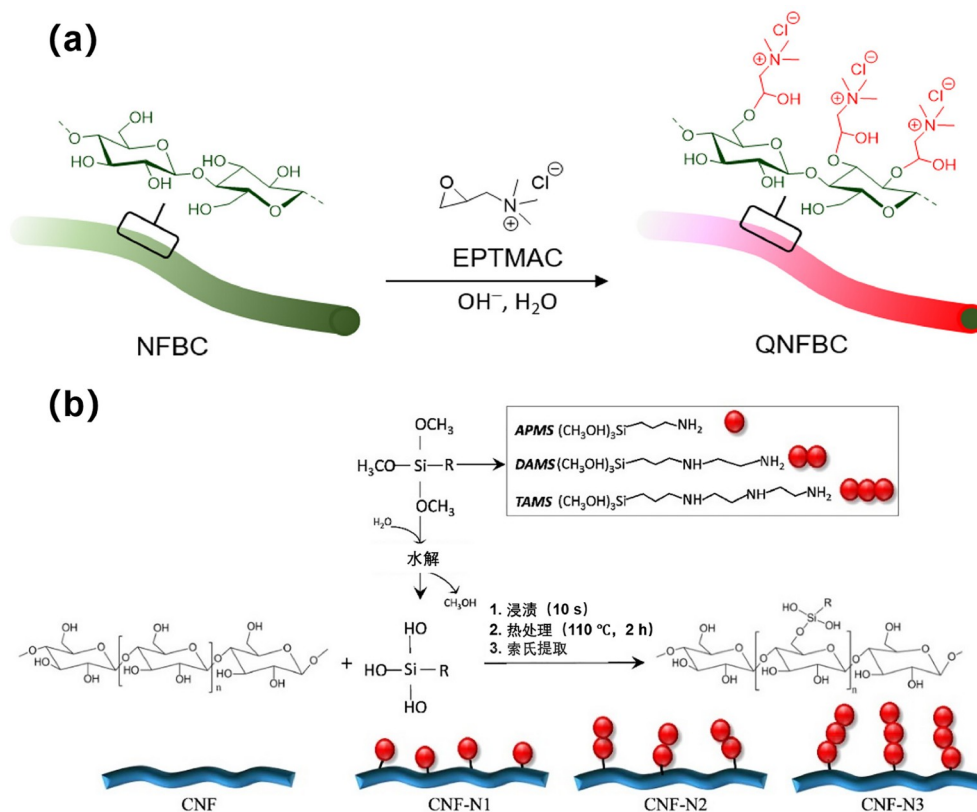


图 10 (网络版彩图) (a) QNFBFC的制备过程^[126]; (b) CNF膜表面氨基硅烷化反应机理示意图^[127]

Figure 10 (Color online) (a) Preparation process of QNFBFC [126]; (b) schematic diagram of amino-silanization on the surface of CNF membrane [127].

表 3 不同抗菌剂负载于不同纤维素基质的抗菌效果对比

Table 3 Comparison of antibacterial effects of different antibacterial agents loaded on different cellulose substrates

抗菌剂	抗菌成分	纤维素基质	作用细菌	参考文献
无机金属颗粒	Au	纤维素(CEL)	耐万古霉素肠球菌和耐甲氧西林金黄色葡萄球菌	[119]
	Ag	硫酸化纤维素纳米纤维(SCNF)	大肠杆菌和金黄色葡萄球菌	[129]
	Ag	纳米纤维素(CNF)	大肠杆菌和金黄色葡萄球菌	[130]
	Cu	棉花纤维素	大肠杆菌、鼠伤寒沙门氏菌、铜绿假单胞菌和枯草芽孢杆菌	[131]
	ZnO	微晶纤维素(MCC)	大肠杆菌和金黄色葡萄球菌	[132]
改性接枝及有机抗菌分子负载	季铵盐	纤维素醋酸酯(CA)	金黄色葡萄球菌和大肠杆菌	[133]
	氨基硅烷化	纤维素纳米纤维(CNF)	金黄色葡萄球菌和大肠杆菌	[127]
	氨基硅烷化	细菌纤维素(BC)	大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和枯草芽孢杆菌	[134]
	茶多酚	羧化纤维素纳米晶体(C-CNC)	大肠杆菌和金黄色葡萄球菌	[135]
	卤胺	棉纤维	金黄色葡萄球菌和大肠杆菌	[136]

见抗菌剂用以对比抗菌效果^[129-136]。

4.3 纤维素抗菌材料的应用

由于纤维素无毒且具有良好的生物降解性，因此和抗菌剂结合的纤维素材料在生物医药、织物、食品包装等多领域的应用更具优势^[137-139]。具体而言，纤维素具有高生物相容性和一定的机械强度，因此可广泛用于开发伤口敷料等生物医学领域中。例如，Katiyar等^[140]将聚己内酯(PCL)与细菌纤维素(BC)混合制备成膜，并利用庆大霉素(GEN)和链霉素(SM)对其功能化以形成具有抗菌性能的伤口敷料复合支架。该支架不仅对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌表现出优异的抗菌活性，还在仓鼠肾细胞(BHK-21)的体外研究中表明具有细胞相容性。具有亲水性的复合材料符合伤口敷料应用的主要标准，在生物医学领域具有巨大的应用潜力。Lam等^[141]将CuO纳米颗粒(~150 nm)和金属Cu纳米颗粒(~50 nm)涂覆在常用的清洁织物和口罩上，可以在45 s内对革兰氏阴性和阳性细菌均显示出高杀灭效率，为减缓传染性病原体的传播提供了策略。Hu等^[131]将棉纺织品浸泡在含Cu离子的饱和NaOH溶液中，使Cu离子与纤维素链上的羟基配位，形成稳定的Cu离子-纤维素复合物，从而赋予纺织品抗病毒、抗菌性能以及良好的稳定性和机械性能。此外，由于纤维素可加工性强且安全性高，因此可和其他生物质基材料共同用于食品包装。Yu等^[142]将CMCS与纤维素共溶并成功

制备了高度透明并坚固的复合薄膜(CSCs)。如图11所示，用CSC-3 (CMCS与纤维素重量比为3:10)包裹的水果外观最好，形状更饱满，且在储存过程中重量损失低于空白样本，体积收缩率也较低。该复合膜不仅具有良好的阻隔能力，还对金黄色葡萄球菌及大肠杆菌表现出良好的抗菌能力，可作为食品包装材料以减少水分流失并增加其保质期以提供保鲜功能。

总之，纤维素所具备的可改性及可再生等诸多优势，正吸引着越来越多的学者投身于对其抗菌性能的研究^[143,144]。鉴于纤维素的结构特点与欠缺的抗菌能力，将其与抗菌剂进行化学接枝改性仍然是发展纤维素基抗菌材料的主要研究方向之一。然而，部分抗菌剂(如金属纳米颗粒等)的浸出可能会导致潜在的生物毒性。因此，在未来实际应用中应更关注抗菌剂的浸出脱落问题。此外，需进一步发展低成本、高稳定性且绿色环保的纤维素基抗菌材料，从而能够更好地拓展至更多的领域。

5 总结与展望

生物质基高分子(如纤维素、木质素及壳聚糖)具有成本低、原料供应稳定、环境友好、可再生、低毒、可生物降解和高生物相容性等特征。通过对生物质基高分子的物理和/或化学改性处理，可以增强其自身特性(如溶解能力、功能基团等)，并提高其负载金

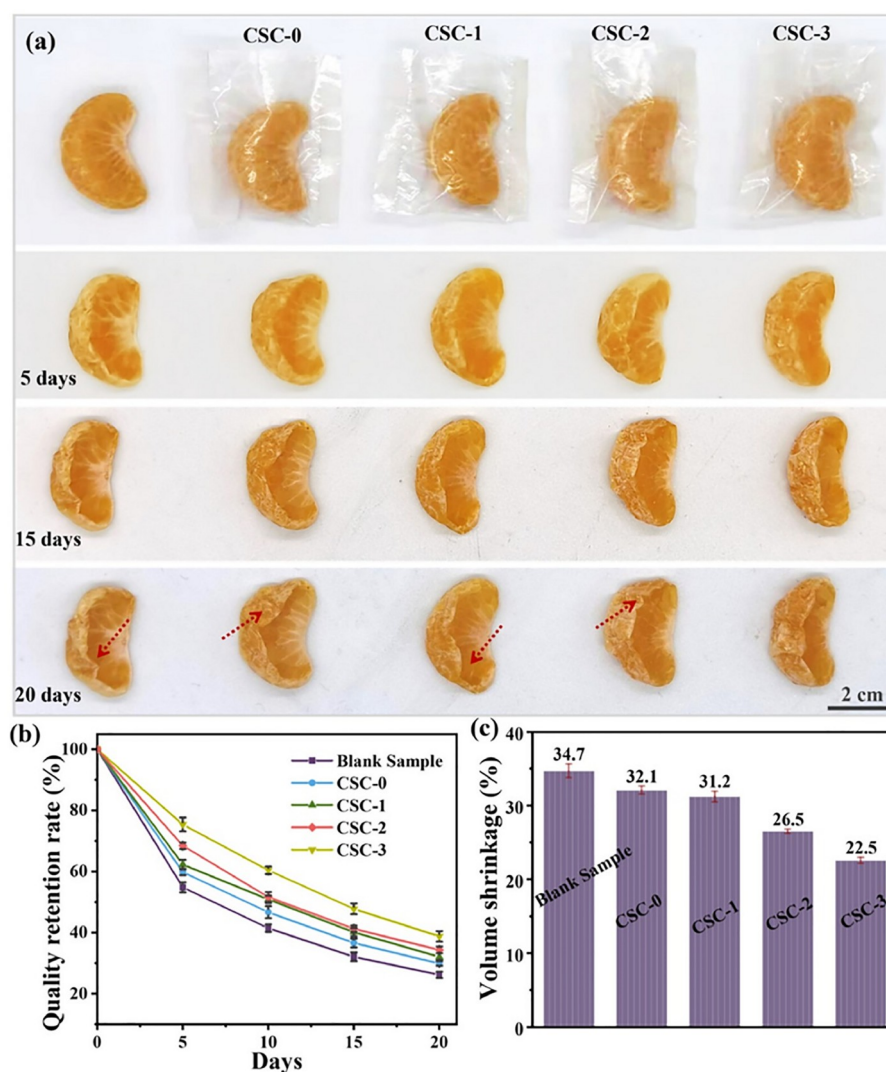


图 11 (网络版彩图) (a) 包装水果对比试验; (b) 水果保存率; (c) 水果的体积收缩率^[142]

Figure 11 (Color online) (a) Comparison test of packaged fruits; (b) fruit retention rate; and (c) volume shrinkage rate of fruits ^[142].

属/有机抗菌剂的能力, 进一步强化整体材料的抗菌效果, 拓展了应用场景. 发展生物质基高分子抗菌材料有两方面的重要意义: (1) 可以高值化和规模化利用生物质基高分子材料, 避免资源的浪费和环境污染, 摆脱对化石能源的过度依赖, 减少碳足迹, 实现可持续的良性发展; (2) 可以提高现有抗菌材料的安全性和抗菌效果. 具体而言, 生物质基高分子与抗菌剂之间的化学键连接减少了抗菌剂中离子(如Ag离子)的泄露风险, 从而降低对作用的人体部位造成额外的毒害. 并且, 通过化学接枝的处理使抗菌材料表面具备抗污染的能力, 大大延长了抗菌材料的有效期, 减少抗菌材料的更

换频率, 减少对于创伤部位的二次伤害. 此外, 基于生物质抗菌材料优异的性能, 使其能够在生物医药、纺织、食品包装、化妆品、污水处理等多个其他重要领域得到广泛应用.

需要注意的是, 生物质基抗菌材料的研发过程中还存在一些问题, 如协同抗菌作用增强机制不清晰、长期使用易污染而失效以及规模化制备需优化成本等. 首先, 研究人员需要使用原位光谱结合分子模拟等分析表征手段进一步明晰协同抗菌作用机制, 同时根据抗菌剂的特点选择合适的生物质基材料作为基材以强化协同抗菌功能. 其次, 需要强化长效抗菌及材料自

清洁功能, 减少抗菌剂用量并提升材料整体抗菌效率, 避免其潜在的有害离子泄露风险与抗菌功能失效问题. 最后, 需要改善材料稳定性和可加工性并开发更简便、绿色的制备工艺以更高效地放大制备, 同时应提高原料均一性以降低处理成本. 这些问题需要在抗菌复合材料的研制过程中得到重视, 从而使其在应用过程中实现突破.

另一方面, 生物质基材本身存在一些缺陷需要克服: (1) 纤维素方面: 对于改性方式, 需要探索使用绿色环保的化学试剂进行高效的改性处理, 以提高纤维素基材活性羟基位点数量从而提高其反应活性, 进而强化其与抗菌剂中化学基团的结合能力. (2) 木质素

方面: 需要通过更高效的分离纯化技术以提高木质素组分均一性, 降低化学修饰或物理改性木质素基基材的难度, 强化木质素基材与抗菌剂的结合能力, 并配合使用合适的脱色技术, 拓宽其应用范围. (3) 壳聚糖方面: 需要对壳聚糖进行结构修饰(如引入特定官能团等), 提升其在不同pH下的溶解度, 从而强化壳聚糖基抗菌材料的抗菌能力和抗菌效率. 此外, 研究人员需要进一步挖掘生物质基高分子本身的抗菌性能以及其他性能(如抗氧化、抗炎、抗紫外), 减少对抗菌剂的使用和依赖, 减少其对环境的影响和使用过程中对人体的副作用并拓展生物质基抗菌材料的应用领域.

参考文献

- Li W, Thian ES, Wang M, Wang Z, Ren L. *Adv Sci*, 2021, 8: 2100368
- Guo Z, Chen G, Zeng G, Yan M, Huang Z, Jiang L, Peng C, Wang J, Xiao Z. *Chemosphere*, 2017, 171: 318–323
- Hadrup N, Sharma AK, Loeschner K. *Regulatory Toxicol Pharmacol*, 2018, 98: 257–267
- Rivera Aguayo P, Bruna Larenas T, Alarcón Godoy C, Cayupe Rivas B, González-Casanova J, Rojas-Gómez D, Caro Fuentes N. *Antibiotics*, 2020, 9: 551
- Ke CL, Deng FS, Chuang CY, Lin CH. *Polymers*, 2021, 13: 904
- Li K, Zhong W, Li P, Ren J, Jiang K, Wu W. *Int J Biol Macromol*, 2023, 252: 126281
- Moon RJ, Martini A, Nairn J, Simonsen J, Youngblood J. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 3941
- Sethuvasan S, Sugumar P, Ponnuswamy MN, Ponnuswamy S. *J Mol Structure*, 2021, 1236: 130293
- Fan B, Cui N, Xu Z, Chen K, Yin P, Yue K, Tang W. *Biomacromolecules*, 2022, 23: 972–982
- Xie F, Jiang L, Xiao X, Lu Y, Liu R, Jiang W, Cai J. *Small*, 2022, 18: 2104885
- Negm NA, Hefni HHH, Abd-Elal AAA, Badr EA, Abou Kana MTH. *Int J Biol Macromol*, 2020, 152: 681–702
- Manna S, Seth A, Gupta P, Nandi G, Dutta R, Jana S, Jana S. *ACS Biomater Sci Eng*, 2023, 9: 2181–2202
- Bakshi PS, Selvakumar D, Kadirvelu K, Kumar NS. *Int J Biol Macromol*, 2020, 150: 1072–1083
- Ardila N, Daigle F, Heuzey MC, Aiji A. *Molecules*, 2017, 22: 100
- Ardean C, Davidescu CM, Nemeş NS, Negrea A, Ciopec M, Duteanu N, Negrea P, Duda-Seiman D, Musta V. *Int J Mol Sci*, 2021, 22: 7449
- Gholap AD, Rojekar S, Kapare HS, Vishwakarma N, Raikwar S, Garkal A, Mehta TA, Jadhav H, Prajapati MK, Annappure U. *Carbohydrate Polym*, 2024, 323: 121394
- Kravanja G, Primožič M, Knez Ž, Leitgeb M. *Molecules*, 2019, 24: 1960
- Egorov AR, Kirichuk AA, Rubanik VV, Rubanik Jr. VV, Tskhovrebov AG, Kritchenkov AS. *Materials*, 2023, 16: 6076
- Wang L, Xin M, Li M, Liu W, Mao Y. *Int J Biol Macromol*, 2023, 242: 124877
- Hoque J, Adhikary U, Yadav V, Samaddar S, Konai MM, Prakash RG, Paramanandham K, Shome BR, Sanyal K, Haldar J. *Mol Pharm*, 2016, 13: 3578–3589
- Freitas ED, Moura Jr. CF, Kerwald J, Beppu MM. *Polymers*, 2020, 12: 2878
- Cao S, Ji P, Hao L, Sun C, Mao H, Gu Z. *Carbohydrate Polym*, 2025, 347: 122699
- Yang Y, Li M, Pan G, Chen J, Guo B. *Adv Funct Mater*, 2023, 33: 2214089
- Kong P, Rosnan SM, Enomae T. *Carbohydrate Polym*, 2024, 346: 122612
- García L, Braccini S, Pagliarini E, Del Gronchio V, Di Gioia D, Peniche H, Peniche C, Puppi D. *Carbohydrate Polym*, 2024, 346: 122640
- Zhang P, Zhang N, Wang Q, Wang P, Yuan J, Shen J, Fan X. *Carbohydrate Polym*, 2019, 203: 369–377

- 27 Federer C, Kurpiers M, Bernkop-Schnürch A. *Biomacromolecules*, 2020, 22: 24–56
- 28 Aranaz I, Alcántara AR, Civera MC, Arias C, Elorza B, Heras Caballero A, Acosta N. *Polymers*, 2021, 13: 3256
- 29 Pakizeh M, Moradi A, Ghassemi T. *Eur Polym J*, 2021, 159: 110709
- 30 Xu Y. *J Nantong Vocational Univ*, 2020, 34: 88 (in Chinese) [徐勇. 南通职业大学学报, 2020, 34: 88]
- 31 Shariatinia Z. *Int J Biol Macromol*, 2018, 120: 1406–1419
- 32 Kurniasih M, Purwati M, Cahyati T, Dewi RS. *Int J Biol Macromol*, 2018, 119: 166–171
- 33 Borsagli FGLM, Ciminelli VST, Ladeira CL, Haas DJ, Lage AP, Mansur HS. *J Environ Chem Eng*, 2019, 7: 103286
- 34 Xia Q, Wang X, Zeng Q, Guo D, Zhu Z, Chen H, Dong H. *Environ Sci Technol*, 2020, 54: 5207–5217
- 35 Bansal SA, Kumar V, Karimi J, Singh AP, Kumar S. *Nanoscale Adv*, 2020, 2: 3764–3787
- 36 Bui V, Park D, Lee YC. *Polymers*, 2017, 9: 21
- 37 Hashem AH, Shehabeldine AM, Ali OM, Salem SS. *Polymers*, 2022, 14: 2293
- 38 Saha SK, Roy P, Mondal MK, Roy D, Gayen P, Chowdhury P, Babu SPS. *Carbohydrate Polym*, 2017, 157: 1666–1676
- 39 Raghavendra GM, Jung J, Kim D, Seo J. *Int J Biol Macromol*, 2016, 84: 281–288
- 40 Shinde S, Folliero V, Chianese A, Zannella C, De Filippis A, Rosati L, Prisco M, Falanga A, Mali A, Galdiero M, Galdiero M, Franci G. *Appl Sci*, 2021, 11: 9340
- 41 Dai X, Li S, Li S, Ke K, Pang J, Wu C, Yan Z. *Int J Biol Macromol*, 2022, 202: 407–417
- 42 Truong HT, Pham THT, Le LQ. *Mater Tech*, 2024, 39: 2387454
- 43 Sirelkhatim A, Mahmud S, Seeni A, Kaus NHM, Ann LC, Bakhori SKM, Hasan H, Mohamad D. *Nano-Micro Lett*, 2015, 7: 219–242
- 44 Bharathi D, Ranjithkumar R, Chandarshekar B, Bhuvaneshwari V. *Int J Biol Macromol*, 2019, 129: 989–996
- 45 Midya L, Patra AS, Banerjee C, Panda AB, Pal S. *J Hazard Mater*, 2019, 369: 398–407
- 46 Lan W, Wang S, Zhang Z, Liang X, Liu X, Zhang J. *Int J Biol Macromol*, 2021, 168: 105–115
- 47 Hou T, Sana SS, Li H, Xing Y, Nanda A, Netala VR, Zhang Z. *Food Biosci*, 2022, 47: 101716
- 48 Porras G, Chassagne F, Lyles JT, Marquez L, Dettweiler M, Salam AM, Samarakoon T, Shabih S, Farrokhi DR, Quave CL. *Chem Rev*, 2021, 121: 3495–3560
- 49 Jie X, Shiu BC, Zhang Y, Wu H, Ye Y, Fang R. *Carbohydrate Polym*, 2023, 312: 120792
- 50 Woźniak M, Młodziejewska J, Stefanowska K, Mrówczyńska L, Sip A, Dobrucka R, Ratajczak I. *Coatings*, 2024, 14: 830
- 51 Hiremani VD, Goudar N, Khanpure S, Gasti T, Eelager MP, Narasagoudr SS, Masti SP, Chougale RB. *Food Measure*, 2022, 17: 1548–1561
- 52 Hernández Vázquez C, Draczyński Z, Borkowski D, Kaźmierczak D. *Polymers*, 2024, 16: 461
- 53 Liu J, Liu C, Liu Y, Chen M, Hu Y, Yang Z. *Colloids Surfs B-Biointerfaces*, 2013, 109: 103–108
- 54 Morin-Crini N, Lichtfouse E, Torri G, Crini G. *Environ Chem Lett*, 2019, 17: 1667–1692
- 55 El-Baz FK, Salama A, Ali SI, El-Hashemy HA. *OpenNano*, 2023, 12: 100165
- 56 Jøraholmen MW, Bhargava A, Julin K, Johannessen M, Škalko-Basnet N. *Mar Drugs*, 2020, 18: 96
- 57 Mohite P, Shah SR, Singh S, Rajput T, Munde S, Ade N, Prajapati BG, Paliwal H, Mori DD, Dudhrejiya AV. *Front Bioeng Biotechnol*, 2023, 11: 1190879
- 58 Lee SJ, Heo DN, Moon JH, Park HN, Ko WK, Bae MS, Lee JB, Park SW, Kim EC, Lee CH, Jung BY, Kwon IK. *J Nanosci Nanotechnol*, 2014, 14: 7488–7494
- 59 Bano I, Arshad M, Yasin T, Ghauri MA. *Int J Biol Macromol*, 2019, 124: 155–162
- 60 Kumar M, Kumar D, Garg Y, Mahmood S, Chopra S, Bhatia A. *Int J Biol Macromol*, 2023, 253: 127331
- 61 Khalil TE, Abdel-Salam AH, Mohamed LA, El-Meligy E, El-Dissouky A. *Int J Biol Macromol*, 2023, 234: 123719
- 62 Aly SM, Eissa AE, Abdel-Razek N, El-Ramlawy AO. *Int J Vet Sci Med*, 2023, 11: 38–54
- 63 Ma C, Hu W, Pei H, Xu H, Pei R. *Colloids Surf, A*, 2016, 490: 258
- 64 Jiang A, Patel R, Padhan B, Palimkar S, Galgali P, Adhikari A, Varga I, Patel M. *Polymers*, 2023, 15: 2235
- 65 Wang X, Yuan J, Sun N, Jiang Y, Yu Y, Lai G, Yang X. *Food Control*, 2025, 168: 110918
- 66 Wang J, Yuan Y, Liu Y, Li X, Wu S. *Food Chem-X*, 2024, 23: 101589
- 67 Liu T, Li J, Tang Q, Qiu P, Gou D, Zhao J. *Foods*, 2022, 11: 1490
- 68 Ali MH, Dutta SK, Sultana MS, Habib A, Dhar PK. *Int J Biol Macromol*, 2024, 280: 135976

- 69 Boarino A, Klok HA. *Biomacromolecules*, 2023, 24: 1065–1077
- 70 Li X-R. Preparation and properties of lignin-based halogenamide antibacterial membrane materials. Dissertation for Master's Degree. Wuxi: Jiangnan University, 2023 (in Chinese) [李新茹. 木质素基卤胺抗菌膜材料的制备及性能研究. 硕士学位论文. 无锡: 江南大学, 2023]
- 71 Wang Y-L. Preparation and antibacterial properties of lignin nano-silver composites. Dissertation for Master's Degree. Guangzhou: South China University of Technology, 2021 (in Chinese) [王亚琳. 木质素纳米银复合材料的制备及抗菌性能. 硕士学位论文. 广州: 华南理工大学, 2021]
- 72 Chen M, Li Y, Liu H, Zhang D, Shi QS, Zhong XQ, Guo Y, Xie XB. *Mater Today Bio*, 2023, 18: 100520
- 73 Sadeghifar H, Wells T, Le RK, Sadeghifar F, Yuan JS, Jonas Ragauskas A. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 580–587
- 74 Gao H, Sun M, Duan Y, Cai Y, Dai H, Xu T. *Int J Biol Macromol*, 2023, 246: 125596
- 75 Luo Q, Li C, Zhao W, Ding W, Liu Y, Xiao W, Liu H, Pang X, Sun J. *ACS Sustain Chem Eng*, 2024, 12: 9682–9694
- 76 Zhao W, Wei C, Cui Y, Ye J, He B, Liu X, Sun J. *Chem Eng J*, 2022, 443: 136486
- 77 Xu YH, Zeng P, Li MF, Bian J, Peng F. *Sep Purif Tech*, 2021, 279: 119780
- 78 Ndaba B, Roopnarain A, Daramola MO, Adeleke R. *Sustain Chem Pharmacy*, 2020, 18: 100342
- 79 Luo L, Huang W, Zhang J, Yu Y, Sun T. *ACS Appl Nano Mater*, 2024, 7: 2529–2545
- 80 Chandna S, Thakur NS, Reddy YN, Kaur R, Bhaumik J. *ACS Biomater Sci Eng*, 2019, 5: 3212–3227
- 81 Zhang Y, Yang D, Qiu X, Li Z. *ACS Appl Bio Mater*, 2022, 5: 5943–5952
- 82 Pletzer D, Asnis J, Slavin YN, Hancock REW, Bach H, Saatchi K, Häfeli UO. *Int J Pharm*, 2021, 596: 120299
- 83 Chen K, Yuan S, Li J, Zhang Y, Chen F, Qi D. *Int J Biol Macromol*, 2022, 222: 783–793
- 84 Chen J, An L, Bae JH, Heo JW, Han SY, Kim YS. *Ind Crops Prod*, 2021, 173: 114102
- 85 Li Y, Yang D, Li P, Li Z. *J Mater Res Tech*, 2022, 17: 3211–3220
- 86 Rocca DM, Vanegas JP, Fournier K, Becerra MC, Scaiano JC, Lanterna AE. *RSC Adv*, 2018, 8: 40454–40463
- 87 Xie Y-X. Preparation and antibacterial properties of lignin-copper sulfide composites. Dissertation for Master's Degree. Guangzhou: South China University of Technology, 2022 (in Chinese) [谢远祥. 木质素-硫化铜复合材料的制备及抗菌性能研究. 硕士学位论文. 广州: 华南理工大学, 2022]
- 88 Wang Y, Wang H, Li Z, Yang D, Qiu X, Liu Y, Yan M, Li Q. *J Colloid Interface Sci*, 2021, 594: 316–325
- 89 Perveen S, Zhai R, Zhang Y, Kawish M, Shah MR, Chen S, Xu Z, Qiufeng D, Jin M. *Int J Biol Macromol*, 2023, 253: 127433
- 90 Zheng M, Lu P, Li F, Li Y, Zhang Y, Yan H, Dong J. *Environ Tech*, 2024, 45: 2228–2242
- 91 An L, Heo JW, Chen J, Kim YS. *J Cleaner Prod*, 2022, 368: 133219
- 92 Zou J, Bao D, Ma R, Zhu Z, Chen X, Zhu J, Fan X, Zhang K, Zheng H, Li F, Piao JG. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8: 4931–4940
- 93 Li S, Miao Y, Zhang M, Ai K-R, Huang L, Chen L, Wu H. *J For Eng*, 2022, 7: 114 (in Chinese) [李帅, 苗亚, 张敏, 艾克热, 黄六, 陈礼, 吴慧. 林业工程学报, 2022, 7: 114]
- 94 He T, Jiang Y, Chang S, Zhou X, Ji Y, Fang X, Zhang Y. *Ind Crops Prod*, 2023, 191: 115930
- 95 Chao Y, Yu S, Zhang H, Gong D, Li J, Wang F, Chen J, Zhu J, Chen J. *ACS Appl Bio Mater*, 2023, 6: 1525–1535
- 96 Zhang Y, Wang Y, Li Z, Yang D, Qiu X. *ACS Appl Bio Mater*, 2022, 5: 4256–4263
- 97 Morena AG, Tzanov T. *Nanoscale Adv*, 2022, 4: 4447–4469
- 98 Sanchez LM, Hopkins AK, Espinosa E, Larrañeta E, Malinova D, McShane AN, Domínguez-Robles J, Rodríguez A. *Chem Biol Technol Agric*, 2023, 10: 72
- 99 Li S, Zhang Y, Ma X, Qiu S, Chen J, Lu G, Jia Z, Zhu J, Yang Q, Chen J, Wei Y. *Biomacromolecules*, 2022, 23: 1622–1632
- 100 Wang S, Tang K, Zhang Z, Liu H, Yao Y, Liao X. *Int J Biol Macromol*, 2024, 275: 133651
- 101 Winotapun C, Hararak B, Treetong A, Chaloejitkul K, Sane A. *Colloids Surfs A-Physicochem Eng Aspects*, 2022, 655: 130207
- 102 Xu J, Liu W, Zhou J, Kong Y, Gong M, Almajarsh M, Zhao X, Wang X. *Ind Crops Prod*, 2023, 203: 117175
- 103 Kaur R, Thakur NS, Chandna S, Bhaumik J. *J Mater Chem B*, 2020, 8: 260–269
- 104 Zhang H, Chen F, Liu X, Fu S. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6: 12532–12540
- 105 Ali MAS, Abdel-Moein NM, Owis AS, Ahmed SE, Hanafy EA. *Sci Rep*, 2024, 14: 17470
- 106 Li X, Wan C, Tao T, Chai H, Huang Q, Chai Y, Wu Y. *Cellulose*, 2023, 31: 61–99
- 107 Dang X, Li N, Yu Z, Ji X, Yang M, Wang X. *Carbohydrate Polym*, 2024, 342: 122385

- 108 Li S, Jiang S, Jia W, Guo T, Wang F, Li J, Yao Z. *Food Chem*, 2024, 432: 137231
- 109 Dang X, Yu Z, Wang X, Du Y, Wang C. *Chem Eng J*, 2023, 468: 143810
- 110 Xu T-T. Preparation and properties of cellulose-based antibacterial material modified by ionic liquid. Dissertation for Master's Degree. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology, 2022 (in Chinese) [徐甜甜. 离子液体改性纤维素基抗菌材料的制备及性能研究. 硕士学位论文. 西安: 陕西科技大学, 2022]
- 111 Nemeş NS, Ardean C, Davidescu CM, Negrea A, Ciopec M, Duţeanu N, Negrea P, Paul C, Duda-Seiman D, Muntean D. *Polymers*, 2022, 14: 735
- 112 Kathirvel P, Kandasamy G D, Palanisamy M. *Applications of Nanotechnology in Microbiology*. Cham: Springer Nature Switzerland, 2023
- 113 Mishra A, Pradhan D, Halder J, Biswasroy P, Rai VK, Dubey D, Kar B, Ghosh G, Rath G. *J Inorg Biochem*, 2022, 237: 111938
- 114 Kamel S, Khattab TA. *Cellulose*, 2021, 28: 4545–4574
- 115 Lokanathan AR, Uddin KMA, Rojas OJ, Laine J. *Biomacromolecules*, 2014, 15: 373–379
- 116 Gomri C, Cretin M, Semsarilar M. *Carbohydrate Polym*, 2022, 294: 119790
- 117 Zhou S, Peng H, Zhao A, Zhang R, Li T, Yang X, Lin D. *Int J Biol Macromol*, 2024, 259: 129392
- 118 Duan C, Meng J, Wang X, Meng X, Sun X, Xu Y, Zhao W, Ni Y. *Carbohydrate Polym*, 2018, 193: 82–88
- 119 Tran CD, Prosenc F, Franko M. *J Colloid Interface Sci*, 2018, 510: 237–245
- 120 Ahmad H. *Cellulose*, 2021, 28: 2715–2761
- 121 Oun AA, Shankar S, Rhim JW. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 2020, 60: 435–460
- 122 Yoon M, Lee JE, Jang YJ, Lim JW, Rani A, Kim DH. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 21073–21081
- 123 Xiao Y, Liu Y, Kang S, Wang K, Xu H. *Food Hydrocolloids*, 2020, 106: 105898
- 124 Gao J, White EM, Liu Q, Locklin J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 7745–7751
- 125 Littunen K, Snoei de Castro J, Samoylenko A, Xu Q, Quaggin S, Vainio S, Seppälä J. *Eur Polym J*, 2016, 75: 116–124
- 126 Kono H, Sogame Y, Purevdorj UE, Ogata M, Tajima K. *ACS Appl Nano Mater*, 2023, 6: 4854–4863
- 127 Saini S, Belgacem MN, Bras J. *Mater Sci Eng-C*, 2017, 75: 760–768
- 128 Darpentigny C, Sillard C, Menneteau M, Martinez E, Marcoux PR, Bras J, Jean B, Nonglaton G. *ACS Appl Bio Mater*, 2020, 3: 8402–8413
- 129 Hu S, Li Y, Peng F, Ou J, Guo L, Chen Y, Li Y, Yue F, Qi H. *Chem Eng J*, 2023, 475: 146164
- 130 Wang Q-W, Wang W-J, Chen W-J, Tang A-M. *China Pulp Paper*, 2023, 42: 52 (in Chinese) [王钦雯, 王雯君, 陈玫锦, 唐爱民. 中国造纸, 2023, 42: 52]
- 131 Qian J, Dong Q, Chun K, Zhu D, Zhang X, Mao Y, Culver JN, Tai S, German JR, Dean DP, Miller JT, Wang L, Wu T, Li T, Brozena AH, Briber RM, Milton DK, Bentley WE, Hu L. *Nat Nanotechnol*, 2022, 18: 168–176
- 132 Kang J, Hu C, Dichiaro A, Guan L, Yun H, Gu J. *Int J Biol Macromol*, 2023, 227: 863–871
- 133 Zhou Y, Jiang Y, Zhang Y, Tan L. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14: 38358–38369
- 134 Shao W, Wu J, Liu H, Ye S, Jiang L, Liu X. *Carbohydrate Polym*, 2017, 178: 270–276
- 135 Chen F, Chi C. *Int J Biol Macromol*, 2021, 186: 405–413
- 136 Jiang Z, Qiao M, Ren X, Zhu P, Huang T-. *J Appl Polym Sci*, 2017, 134: app.44998
- 137 Tavakolian M, Munguia-Lopez JG, Valiei A, Islam MS, Kinsella JM, Tufenkji N, van de Ven TGM. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 39991–40001
- 138 Khan A, Raza ZA, Bhatti HN, Sarwar T. *Cellulose*, 2023, 30: 11231–11247
- 139 Ahankari SS, Subhedar AR, Bhadauria SS, Dufresne A. *Carbohydrate Polym*, 2021, 255: 117479
- 140 Das M, Zandara O, Mudenu C, Saha N, Saha P, Mandal B, Katiyar V. *ACS Appl Bio Mater*, 2022, 5: 3722–3733
- 141 Gonçalves RA, Ku JWK, Zhang H, Salim T, Oo G, Zinn AA, Boothroyd C, Tang RMY, Gan CL, Gan YH, Lam YM. *ACS Appl Nano Mater*, 2022, 5: 12876–12886
- 142 Liao Y, Wang C, Huang C, Hussain Abdalkarim SY, Wang L, Chen Z, Yu HY. *ACS Sustain Chem Eng*, 2023, 11: 5908–5917
- 143 Rashki S, Shakour N, Yousefi Z, Rezaei M, Homayoonfal M, Khabazian E, Atyabi F, Aslanbeigi F, Safaei Lapavandani R, Mazaheri S, Hamblin MR, Mirzaei H. *Front Bioeng Biotechnol*, 2021, 9: 732461
- 144 Zhou X, Liu X, Wang Q, Lin G, Yang H, Yu D, Cui SW, Xia W. *Food Packaging Shelf Life*, 2022, 33: 100866

Progress in preparation and application of biomass-based antibacterial materials

Wenzhe Xiao[†], Meilin Zhu[†], Ke Zhang, Yichen Liu, Weidong Zhao, Jipeng Yan^{*}, Jian Sun^{*}

School of Life Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

[†]*Equally contributed to this work.*

^{*}*Corresponding authors (email: jipeng.yan@bit.edu.cn; jiansun@bit.edu.cn)*

Abstract: Pathogenic microorganisms, such as bacteria, pose significant challenges to human health. Biomass-based antibacterial materials offer several advantages, including renewability, degradability, modifiability, and excellent biocompatibility, making them a focal point of research in recent years. This paper systematically reviews the preparation and application progress of representative biomass-based antibacterial materials, such as cellulose, lignin, and chitosan, over the past few years. It encompasses an analysis of the antibacterial principles of biomass, material preparation methods, and optimization strategies for enhancing antibacterial properties, including structural modifications such as quaternization, aminosilanization, carboxymethylation, thiolation, and compounding with nano-metal or metal oxide particles. This paper introduces grafting principles for biomass-based materials and antibacterial molecules, examining metal and non-metal composite properties. It discusses the applications of biomass-based antibacterial materials in healthcare, food preservation, cosmetics, textiles, and sewage treatment. The paper also summarizes the current research status, challenges, and future trends in biomass-based antibacterial materials.

Keywords: biomass, cellulose, chitosan, lignin, antibacterial materials

doi: [10.1360/SSC-2024-0246](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0246)