

# 壳聚糖季铵盐/有机累托石纳米复合材料的抗菌性能研究

王小英<sup>1,2</sup>, 杜予民<sup>2</sup>, 孙润仓<sup>1</sup>, 刘传富<sup>1</sup>

(1. 华南理工大学 制浆造纸工程国家重点实验室, 广州 510640; 2. 武汉大学 资源与环境科学学院, 武汉 430079)

**摘要:** 合成了壳聚糖季铵盐, 并通过溶液插层法将其插层进入有机累托石层间制备纳米复合材料, 研究表明, 当壳聚糖季铵盐与有机累托石的质量比为 2:1 时, 其获得了 4.8 nm 的最大层间距. 抗菌结果显示, 在偏酸、中性及偏碱性条件下, 所有的纳米复合材料都具有较好的抗菌性能, 且与有机累托石的含量和层间距成正比. 与壳聚糖季铵盐及有机累托石相比, 纳米复合材料对革兰氏阳性菌、革兰氏阴性菌及真菌的抗菌性能大大提高, 对金黄色葡萄球菌和枯草芽孢杆菌的最小抑制浓度仅为 0.00313% (W/V), 且能在 30 min 内杀死 90% 以上的金黄色葡萄球菌, 80% 以上的大肠杆菌. 最后, 通过 TEM 和 SEM 结果探讨了其抗菌机理.

**关键词:** 壳聚糖季铵盐; 有机累托石; 纳米复合材料; 抗菌

中图分类号: TB33

文献标识码: A

## Antimicrobial Activity of Quaternized Chitosan/Organic Rectorite Nanocomposite

WANG Xiao-Ying<sup>1,2</sup>, DU Yu-Min<sup>2</sup>, SUN Run-Cang<sup>1</sup>, LIU Chuan-Fu<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. College of Resource and Environmental Science, Wuhan University, Wuhan 430079, China)

**Abstract:** Quaternized chitosan, N-(2-hydroxyl) propyl-3-trimethyl ammonium chitosan chloride (HTCC) was synthesized and intercalated into organic rectorite (OREC) to prepare the nanocomposites *via* solution intercalation method. When the mass ratio of HTCC to OREC was 2:1, the nanocomposite with the largest interlayer distance of 4.8 nm was obtained. Two *in vitro* antimicrobial assays indicated that all the nanocomposites exhibited strong inhibition effect under weak acid, water and weak basic condition. Moreover, with increasing the amount or the interlayer distance of OREC, the antimicrobial activity was stronger. The lowest minimum inhibition concentrations (MIC) of the nanocomposites against Gram-positive bacteria, Gram-negative bacteria and Fungus were 1/32-1/8, 1/8-1/2 and 1/16-1/8 of that for quaternized chitosan or OREC, respectively. MIC values of the nanocomposites against *Staphylococcus aureus* and *Bacillus subtilis* were less than 0.00313% (W/V) in all media tested. The nanocomposites can kill 90% *Staphylococcus aureus* and 80% *Escherichia coli* in 30 min. The mechanism of the antimicrobial action was briefly discussed on the base of TEM and SEM results.

**Key words:** quaternized chitosan; organic rectorite; nanocomposite; antimicrobial activity

抗菌剂大体上可分为无机系、有机系和天然系抗菌剂三大类. 研究表明, 无论哪一种抗菌剂, 其单独使用时都存在不足之处<sup>[1-3]</sup>. 自然界大量存在的壳聚糖(chitosan)是一种天然抗菌剂, 其抗细菌和抗真菌活性已被广泛研究. 壳聚糖具有杀菌率高、安全性好的优点<sup>[4]</sup>, 但是也受到耐热性较差, 应用范围较窄等

方面的限制<sup>[4]</sup>.

如果将壳聚糖与耐热性较好的无机抗菌剂结合, 将能使其在更广阔的领域得到应用. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料是有机-无机杂化的典型纳米材料, 具有优势互补、协同增效的特点, 二者相耦合可产生许多优异的性能<sup>[5]</sup>. 而且层状硅酸盐本身就具

有吸附并固定细菌的能力,研究发现,天然的层状硅酸盐没有抗菌性能,但当将具有抗菌活性的材料插层进入其层间时,则具有吸附菌和杀菌的双重功能<sup>[6]</sup>。表面活性剂改性的有机蒙脱土,聚合物/蒙脱土纳米复合材料,银、铜、锌负载的蒙脱土及累托石都是有效的抗菌剂<sup>[7-9]</sup>。累托石是与蒙脱土结构相似、近几年发展起来的一种层状硅酸盐,但目前将其与聚合物复合并作为抗菌材料的研究应用还较少。

前期研究表明,壳聚糖/累托石和壳聚糖/有机累托石纳米复合材料具有较好的抗菌性<sup>[10]</sup>,但是壳聚糖在 pH < 6 时才能溶解,因此只能在酸性条件下发挥作用,也就限制了壳聚糖/累托石纳米复合材料在抗菌领域的应用。而壳聚糖季铵盐水溶性好<sup>[11]</sup>,且在弱酸、水及弱碱中都能抑制细菌的生长。因此,可以预测壳聚糖季铵盐与累托石相结合将在抗菌领域有着更加广泛的应用。本工作制备了壳聚糖季铵盐/有机累托石纳米复合材料,考察其在弱酸、水及弱碱中的抗菌性能,并探讨其抗菌机理。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

壳聚糖(重均分子量  $2.1 \times 10^4$  万,脱乙酰度 92%)购自浙江玉环海洋生物化学有限公司。累托石和有机累托石由湖北名流累托石科技股份有限公司提供,有机累托石由十六烷基三甲基氯化铵(CTAB)改性累托石得到。环氧丙基三甲基氯化铵购自山东省东营国丰精细化工有限责任公司。其他试剂均为分析纯。

微生物菌种,革兰氏阳性菌:金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*)、枯草芽孢杆菌(*Bacillus subtilis*);革兰氏阴性菌:大肠杆菌(*Escherichia coli*)、绿脓杆菌(*Pseudomonas aeruginosa*);真菌:黄曲霉(*Aspergillus niveus*),皆由武汉市第一人民医院提供。

X 射线衍射分析在 D8 Advance diffractometer (Bruker, Germany)上进行,连续记谱扫描, CuK $\alpha$  辐射( $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ ),管电压 40kV,电流 50mA,扫描范围为  $1^\circ \sim 10^\circ$ ,扫描速度  $1^\circ/\text{min}$ ;扫描电子显微镜(SEM; XA-650; Hitachi, Osaka, Japan);透射电子显微镜(JEM-2010 FEF (UHR), JEOL, Japan)。

### 1.2 壳聚糖季铵盐的制备及表征

壳聚糖季铵盐(HTCC)的制备如图1所示。壳聚糖溶解于乙酸稀溶液中,调节 pH 值至 9,使壳聚糖析出,然后把壳聚糖置于三口烧瓶中,加入溶剂,搅拌、升温、加入环氧丙基三甲基氯化铵,在  $70 \sim 80^\circ\text{C}$  下反应。产物用乙醇沉淀、过滤,用 70% 的乙醇水溶液洗涤,得粗产品。以水溶解,用 3G 砂芯漏斗过滤,

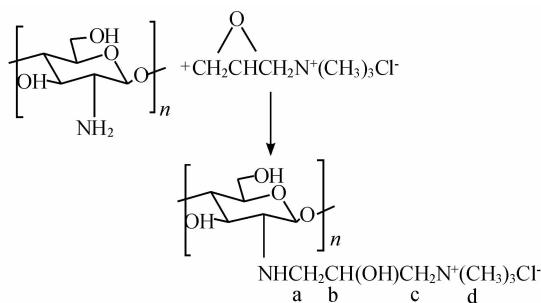


图1 壳聚糖季铵盐的合成

Fig. 1 Synthesis scheme of HTCC

滤液用丙酮沉淀,过滤。再将产品用水溶解,透析 3d,真空浓缩干燥即得 N-(2-羟基-3-三甲基丙基)丙基氯化铵壳聚糖季铵盐。本研究中合成的壳聚糖季铵盐重均分子量为  $1.08 \times 10^5$  (凝胶渗透色谱法测得),其取代度为 82% (滴定法测得)。

红外光谱测试用 170SX 傅立叶光谱仪(American Niolet Company),用 KBr 压片法,扫描范围  $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 。 $^1\text{H-NMR}$  谱图在 Vx300 型核磁共振仪(Varian Mercury)上记录,选用  $\text{D}_2\text{O}$  为溶剂。

### 1.3 纳米复合材料的制备

将壳聚糖季铵盐(HTCC)制成 0.25wt% 水溶液,分别按有机累托石与壳聚糖季铵盐的重量百分比为 1:1、1:2、1:4 滴加到有机累托石悬浮液中,搅拌并加热至  $70 \sim 80^\circ\text{C}$ ,反应 2d 后,冷冻干燥即得壳聚糖季铵盐/有机累托石纳米复合材料,分别标记为 HOR1, HOR2 和 HOR3。

### 1.4 体外抗菌实验

菌悬液的制备:各微生物菌种活化后,接种到肉汁蛋白胨固体培养基斜面上,置于  $37^\circ\text{C}$  恒温培养箱中培养至细菌活化良好。在无菌生理盐水中配制一定浓度的菌悬液,使其在 620nm 处的浊度处于  $0.6 \sim 0.7$ ,平板计数法统计菌悬液的浓度为  $10^5 \sim 10^6 \text{ cfu/mL}$ 。

抑菌活性实验:将累托石、有机累托石、壳聚糖季铵盐及纳米复合材料分别溶于 pH = 5.4 的醋酸缓冲溶液、水及 pH = 8.0 的 NaOH 溶液中,  $121^\circ\text{C}$  灭菌 25min 后,用二倍稀释法配制各浓度的试样溶液,取 1mL 试样与 9mL 牛肉膏蛋白胨琼脂培养基充分混匀,制成平板,所有待测样品做三份平行。取一环菌悬液在平板上划线,将接种后的平板放入  $37^\circ\text{C}$  恒温培养箱中培养,定期观察平板上菌落生长情况。最低抑菌浓度(MIC)定义为能抑制细菌生长的最低浓度,即无菌落生长或菌落数少于 5 个的最低的样品浓度。

杀菌实验:将菌悬液加入到装有 25mL 0.9% 无菌生理盐水的试管中。经消毒的同等重量累托石、有机累托石、壳聚糖季铵盐及纳米复合材料分别放入试

管中,无样品的试管作空白对照.所有的试管放在恒温摇床上 $37^{\circ}\text{C}$ 、转速 $130\text{r/min}$ 下震荡 $24\text{h}$ 后,从每管取出 $10\mu\text{L}$ 菌悬液,逐步地 $10$ 倍稀释,最后的 $50\mu\text{L}$ (此时的稀释液将会在平板上生长 $30$ 至 $300$ 个菌落数)均匀地涂布于肉汁蛋白胨固体培养基上放在恒温摇床上 $37^{\circ}\text{C}$ 下培养, $24\text{h}$ ,记录菌落数.抑菌率是以空白为对照,菌落减少的数量计算所得.所有数据是至少三次的平均值.

### 1.5 扫描电镜观察

取 $1\text{mL}$ 菌液 $11000\text{g}$ 下离心 $10\text{min}$ .倾去上清液,加入 $1\text{mL}$  $0.5\%$ 缓冲液及复合材料悬浮液,使菌重新悬浮, $37^{\circ}\text{C}$ 下培养 $20\text{min}$ 后,离心.细菌细胞用 $0.1\text{mol/L}$  $\text{pH } 7.2$ 的磷酸缓冲液(PBS)清洗两次,用溶于 $0.1\text{mol/L}$  PBS的 $2.5\%$ 戊二醛前固定.而后用溶于 $0.1\text{mol/L}$  PBS的 $1\%$ ( $\text{W/V}$ )的 $\text{OsO}_4$ 室温下后固定 $2\text{h}$ ,用相同的缓冲液洗一次,再用丙酮逐级脱水,用Spurr低粘度包埋剂包埋.制备的标本用液氮冷却,真空喷金后用扫描电子显微镜观察.

### 1.6 透射电镜观察

样品的制备方法同上,制备的样本用钻石刀在超薄切片机(Super Nova, Reichert-Jung, Optische Werke AG Wien, Austria)上切片,并用饱和的柠檬酸铅和醋酸铀双染后在透射电子显微镜(TEM)上观察.

## 2 结果与讨论

### 2.1 壳聚糖季铵盐的结构表征

图2为壳聚糖和壳聚糖季铵盐的红外光谱图.从图中可以发现,壳聚糖原料在 $1599\text{cm}^{-1}$ 处有强的 $\text{N}-\text{H}$ 吸收,而产物壳聚糖季铵盐在 $1599\text{cm}^{-1}$ 处无吸收,但在 $1483\text{cm}^{-1}$ 处出现了一个新的强吸收峰,这一峰为三甲基季铵离子中的甲基吸收峰,这初步表明取代发生在壳聚糖的氨基上.同时产物与原料在 $1152\text{cm}^{-1}$ 和 $1030\text{cm}^{-1}$ 间的伯羟基与仲羟基的特征吸附峰未发生改变,这说明取代反应没有发生在羟基上,进一步证实产物为 $\text{N}-(2\text{-羟基-3-三甲基丙基})$ 丙基氯化铵壳聚糖季铵盐.这一结果与文献[11]报道一致.

图3为壳聚糖季铵盐 $^1\text{H-NMR}$ 谱图,最强峰 $\delta = 3.14$ 归属于季铵基中甲基上氢的吸收峰; $\delta = 4.51$ 、 $2.48$ 、 $3.59$ 、 $3.71$ 、 $3.65$ 和 $3.89$ 上的吸收分别归属于 $\text{H-1}$ 、 $\text{H-2}$ 、 $\text{H-3}$ 、 $\text{H-4}$ 、 $\text{H-5}$ 及 $\text{H-6}$ ;而 $\delta = 2.71$ 、 $4.25$ 和 $3.35$ 处的吸收峰则分别归属于 $\text{H-a}$ 、 $\text{H-b}$ 及 $\text{H-c}$ ;这些结果均与文献[11]一致.

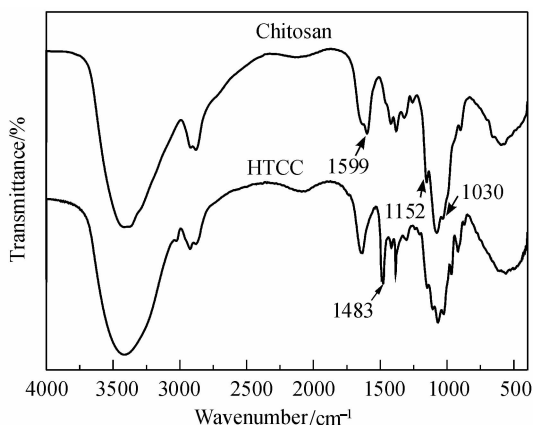


图2 壳聚糖和壳聚糖季铵盐的红外光谱图

Fig.2 FTIR spectra of chitosan and HTCC

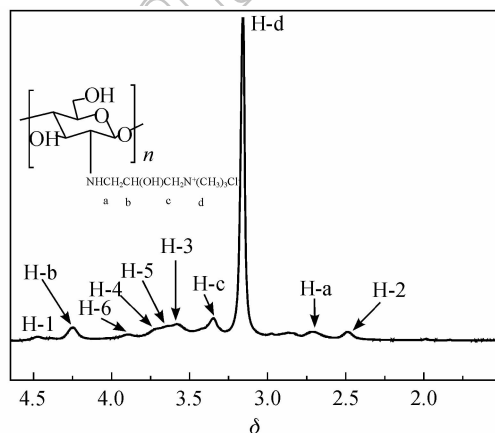


图3 壳聚糖季铵盐 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

Fig.3  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of quaternized chitosan

### 2.2 纳米复合材料的结构

图4给出了有机累托石和纳米复合材料的XRD图谱.与有机累托石相比,纳米复合材料中的(001)面结晶峰往小角度方向发生了移动,这说明壳聚糖季铵盐进入了有机累托石的层间,形成了纳米复合材料,其插层过程示意图如图5.由Bragg方程可算出其层间距分别为 $4.50$ 、 $4.80$ 和 $4.48\text{nm}$ (如图4),比有机累托石原始的层间距 $2.94\text{nm}$ 增大了 $1.54 \sim 1.86\text{nm}$ .可以看到,插层材料的层间距并不与有机累托石的含量成反比,当壳聚糖季铵盐与有机累托石的质量比为 $2:1$ 时,插层效果最好,这与我们以前的报道一致<sup>[10]</sup>.与壳聚糖季铵盐直接和钙基累托石插层复合得到的材料相比<sup>[12]</sup>,该插层材料的层间距明显增大,说明表面活性剂改性累托石方法确实能提高插层效果,这是因为其能使累托石层间微环境的极性发生变化,从亲水性变为亲油性,表面能降低,更有利于带有极性基团的壳聚糖季铵盐插层而形成纳米复合材料.

### 2.3 抗菌性能

从图6和表1可看出,有机累托石有着弱的抗菌性能,壳聚糖季铵盐也有抗菌能力,而所有的壳聚糖

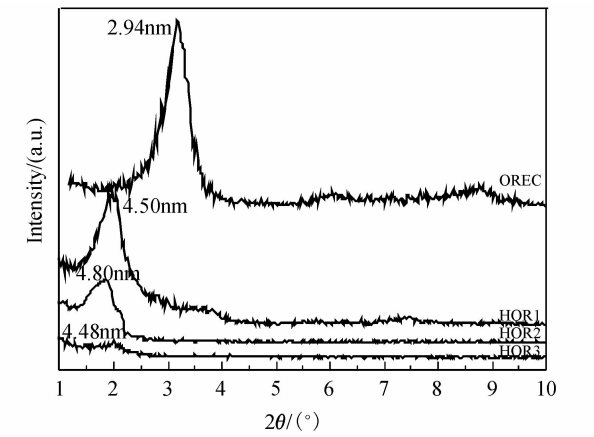


图 4 有机累托石和纳米复合材料的 XRD 图谱  
Fig. 4 XRD patterns of OREC and nanocomposites

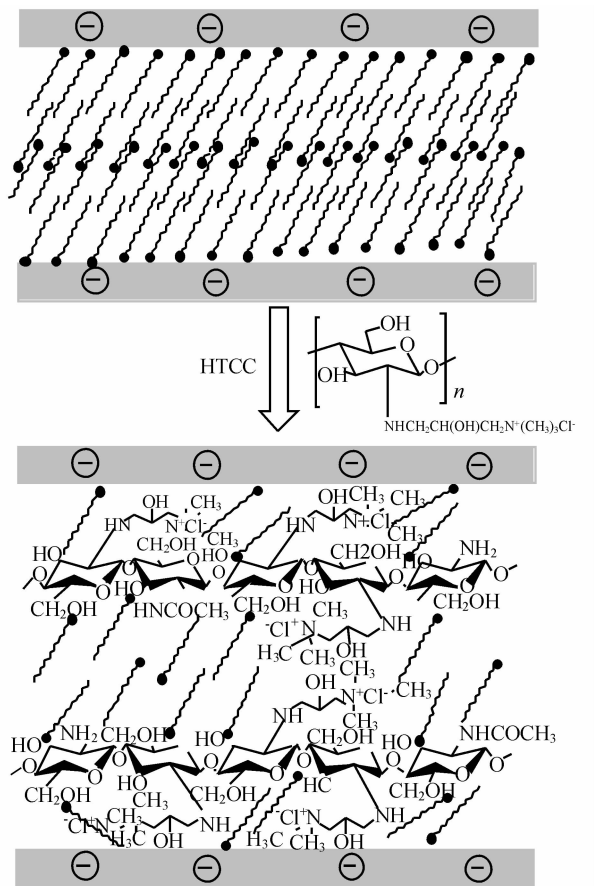


图 5 壳聚糖季铵盐进入有机累托石的插层示意图  
Fig. 5 Intercalation of HTCC into OREC

季铵盐/累托石纳米复合材料因为壳聚糖季铵盐能溶于水且其阳离子化程度不受介质 pH 的影响,所以在弱酸、水甚至弱碱中都能抑制细菌生长,且抗菌谱包括革兰氏阳性菌、革兰氏阴性菌及真菌,从而与只在酸性条件下具有抗菌性能的壳聚糖/累托石和壳聚糖/有机累托石纳米复合材料相比,其应用将更加广泛。

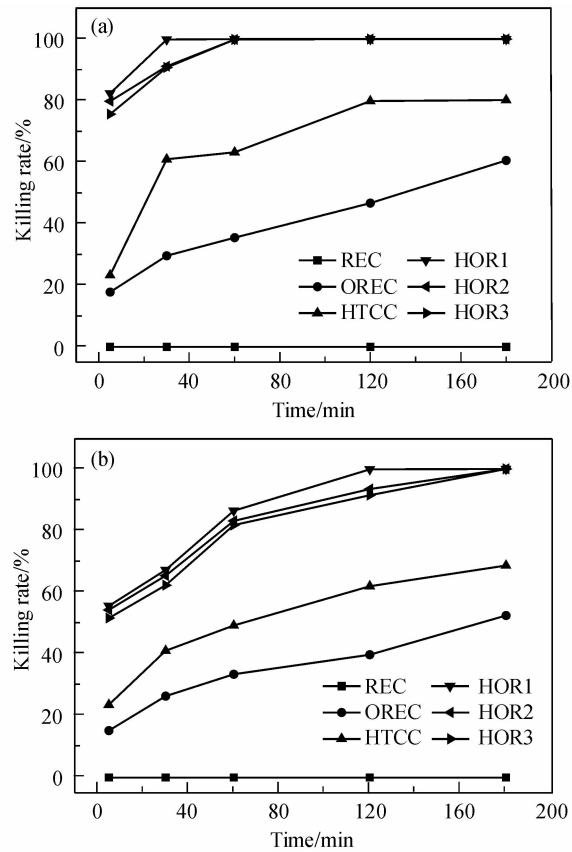


图 6 累托石、有机累托石及纳米复合材料杀菌率随时间的变化  
Fig. 6 Killing rates of REC, OREC, HTCC and HTCC/OREC nanocomposites as functions of time  
(a) *Staphylococcus aureus*; (b) *Escherichia coli*

图 6 表明,复合材料能在 30min 内杀死 90% 以上的金黄色葡萄球菌,80% 以上的大肠杆菌。与壳聚糖季铵盐和有机累托石相比,复合材料的抗菌性能大大提高。另外,实验还表明,该纳米复合材料对绿脓杆菌的抑制作用与有机累托石相当,都为 0.1%,壳聚糖季铵盐对绿脓杆菌的抑制作用不明显,只是在酸性条件下对其有微弱的抑菌作用,因此可以认为,纳米复合材料对该菌的抑制作用可能是有机累托石在起作用。

以上结果与文献[13]报道一致,但是与其它复合材料相比,该材料的优势在于其能在弱碱、水及弱酸中都能抑菌,且该材料的生物相容性好,安全无毒<sup>[12]</sup>,适合在医药上广泛应用。

2.4 抗菌机理研究

累托石可以吸附并固定细菌,而且吸附行为与累托石的层间电荷密度有关<sup>[6]</sup>。在生理条件下,累托石带负电,此时带负电的细菌不能被其吸附。然而当累托石的表面被有机物修饰后,其表面带正电,这样就可以吸附细菌。本研究中,累托石已经被 CTAB 改

表 1 累托石、有机累托石及纳米复合材料在醋酸缓冲液 (pH = 5.4)、水及 NaOH (pH = 8.0) 中的最小抑菌浓度 (%)

Table 1 MICs (%) (W/V) of nanocomposites comparing with HTCC, REC and OREC against different microorganisms in acetate buffer (pH = 5.4), water and in NaOH solution (pH = 8.0)

Samples	Gram-positive bacteria						Gram-negative bacteria						Fungus		
	Staphylococcus aureus			Bacillus subtilis			Escherichia coli			Pseudomonas aeruginosa			Aspergillus niveus		
	pH = 5.4	water	pH = 8.0	pH = 5.4	water	pH = 8.0	pH = 5.4	water	pH = 8.0	pH = 5.4	water	pH = 8.0	pH = 5.4	water	pH = 8.0
The blank	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Acetate buffer	(0.1) *			-			(0.1)			-			-		
Water	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NaOH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HTCC	0.05	0.10	0.10	0.05	0.10	0.10	0.1	0.1	0.1	0.1	-	-	0.1	-	-
REC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OREC	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0125	0.0125	0.0125
HTCC/OREC nanocomposites (HTCC:OREC)															
HOR1	<0.00313	<0.00313	<0.00313	<0.00313	<0.00313	<0.00313	0.0125	0.025	0.05	0.1	0.1	0.1	0.00625	0.00625	0.0125
HOR2	<0.00313	<0.00313	<0.00313	<0.00313	<0.00313	0.00625	0.0125	0.025	0.05	0.1	0.1	0.1	0.00625	0.00625	0.0125
HOR3	<0.00313	<0.00313	<0.00313	0.00625	0.00625	0.00625	0.0250	0.050	0.10	0.1	0.1	0.1	0.01250	0.01250	0.0125

“( ) ”: Ineffective at the tested concentration in brackets “ - ”: No inhibition result

性,接着与壳聚糖季铵盐插层复合,从而形成疏水性的高正电荷密度物质.正电荷有助于通过静电作用吸附细菌,而壳聚糖季铵盐及 CTAB 的疏水基团会与细菌细胞壁的亲脂成分,例如脂蛋白、脂多糖和磷脂产生疏水性作用<sup>[14]</sup>,因此,细菌能被有效地吸附并固定到复合材料表面.从图 7 给出的大肠杆菌与累托石和纳米复合材料作用后的 SEM 照片中,可以观察到没有细菌被吸附在累托石表面,而纳米复合材料上却有大量的棒状细菌.

由表 1 中可看出, HOR1 比 HOR3 的抗菌能力强,尽管他们的层间距相差不大,这说明抗菌性能与累托石的含量成正比.另外, HOR1 与 HOR2 有着相似的抑菌能力,虽然 HOR1 中累托石的含量比 HOR2 多,但是 HOR2 的层间距比 HOR1 大,这又说明抗菌性能还与层间距成正比.这可能因为当累托石含量增加时,单位重量的有效层增加,而当累托石层间距增大时,比表面积也相应地增加,更多的细菌被吸附并固定到复合材料上<sup>[10]</sup>,层间距增加也表明更多的壳聚糖季铵盐分子链进入了层间,单位体积的正电荷密度增加,使得抑制细菌增长的机率加大.这些结果进一步表明,细菌在粘土上的吸附是复合材料抗菌的主要原因.

壳聚糖季铵盐是溶于水的聚电解质,其甚至在中性 pH 值下都具有高的正电荷.而聚阳离子杀菌剂抑菌的靶向位就是细菌带负电荷的细胞表面,其能与细胞表面形成复合物,从而改变细胞膜的通透性<sup>[15-16]</sup>.而且季铵基团能提供细胞表面与壳聚糖季铵盐的亲合力,扰乱细胞膜的正常活动<sup>[14]</sup>,壳聚糖季铵盐疏水的长链烷基易渗透入细胞膜<sup>[17]</sup>.由上可

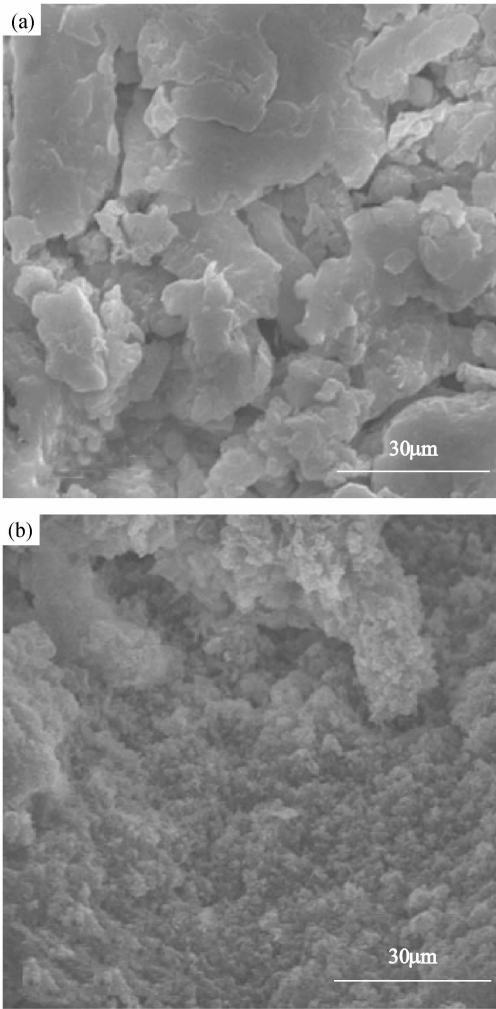


图 7 大肠杆菌处理后纯累托石(a)和 HOR1 (b)的 SEM 照片  
Fig.7 SEM images of clay (a) and HOR1 (b) after treatment with Escherichia coli.

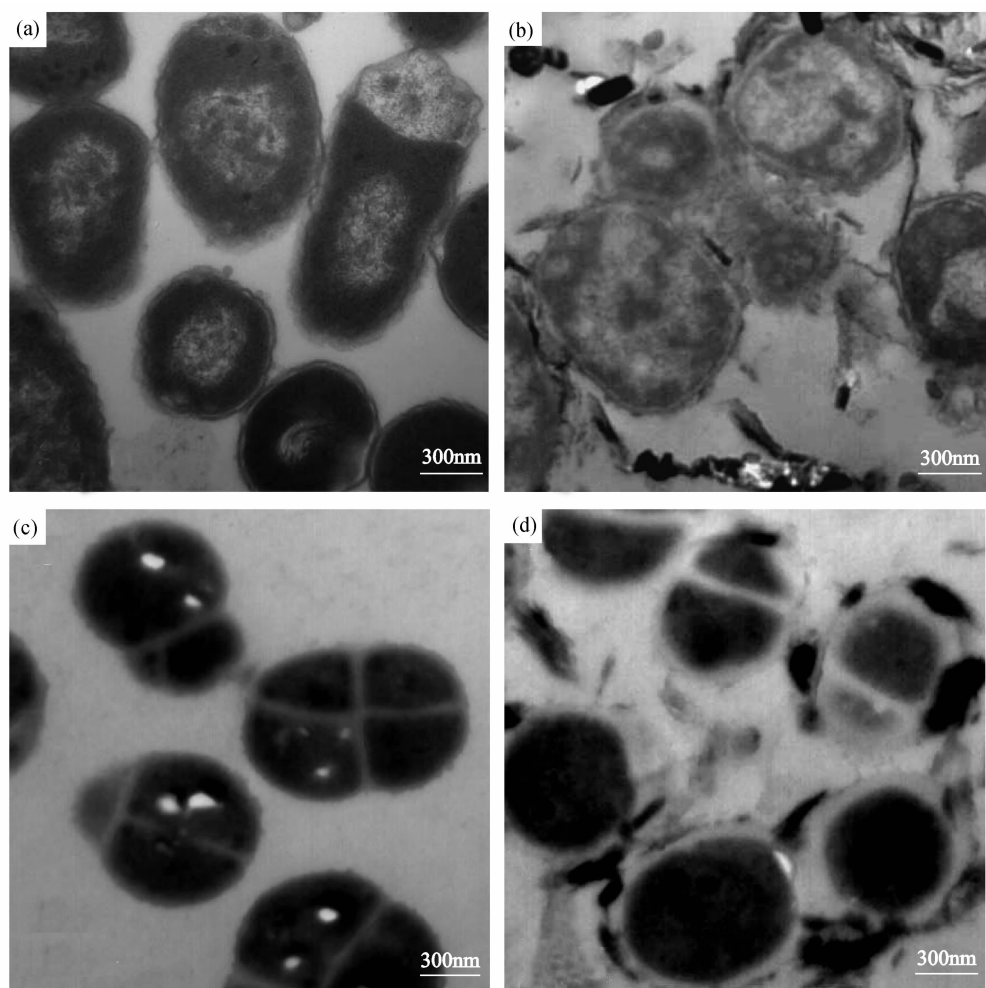


图 8 缓冲液处理后大肠杆菌(a)和金黄色葡萄球菌(c) HOR1 处理后大肠杆菌(b)和金黄色葡萄球菌(d)的 TEM 照片  
Fig. 8 TEM images of *Escherichia coli* (a) and *Staphylococcus aureus* (c) cells after treatment with buffer, *Escherichia coli* (b) and *Staphylococcus aureus* (d) cells after treatment with HOR1 acetate solution

知,壳聚糖季铵盐能很好地抑制细菌生长,而且它可溶于水,在弱酸、水及弱碱中都能抗菌,因此相应地,壳聚糖季铵盐/有机累托石纳米复合材料也能在弱酸、水及弱碱中抗菌.

因此,该纳米复合材料的抗菌过程分为两步,首先,CTAB 及壳聚糖季铵盐的疏水性及正电荷作用,加上有机累托石本身的吸附能力,细菌被吸附并固定在细菌表面;然后壳聚糖季铵盐发挥其抑菌性能.从图 8 给出的缓冲液及复合材料溶液处理后大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的 TEM 照片中,看出复合材料经溶液处理后,细菌发生了明显的改变.大肠杆菌从棒状变成了不规则形状,两种菌的细胞壁都被破坏,变得不均匀,而且分裂期细菌的破坏比成熟期细胞更严重,甚至可以看到,复合材料进入了细胞.如图 9,壳聚糖季铵盐只能附着在细胞膜的表面与其作用,而纳米复合材料则能进入细胞膜,更能抑制细菌的生长.

另外,可以看到,纳米复合材料对革兰氏阴性菌的抑制作用不如革兰氏阳性菌.这可能是因为每个

细胞壁的结构不同所致<sup>[18]</sup>.革兰氏阳性菌由厚的聚肽糖层和细胞质组成,其中聚肽糖层交联成结实的三维网状,但这并不成为外来分子侵入的障碍.但是革兰氏阴性菌由一层薄薄的聚肽糖和外膜组成,其

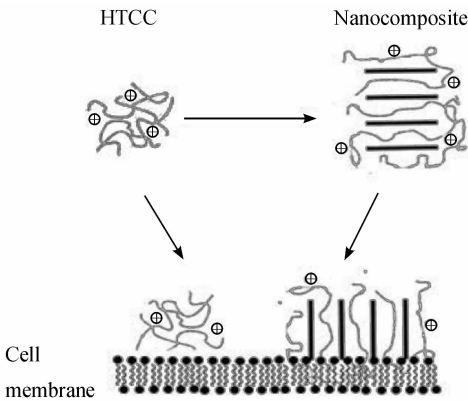


图 9 纳米复合材料与细胞膜相互作用示意图  
Fig. 9 Schematic representation of interaction between nanocomposites and cell membrane

外膜由一层有毒的脂多糖组成,是外来分子进入的主要障碍,因此革兰氏阴性菌不如革兰氏阳性菌那样容易受抗生素和抗菌剂的影响<sup>[6]</sup>.

### 3 结论

壳聚糖季铵盐/有机累托石纳米复合材料能有效结合两者的抗菌能力,比单一物质的抗菌性能强,在 pH=5.4、水及 pH=8 条件下对革兰氏阳性菌、革兰氏阴性菌及真菌的抗菌性能都大大提高,且抗菌性能与粘土含量及层间距成正比.壳聚糖季铵盐/有机累托石纳米复合材料是一种新型的有机-无机杂化抗菌材料.抗菌过程为:首先 CTAB 及壳聚糖季铵盐的疏水性及正电荷作用,加上累托石本身的吸附作用,能将细菌吸附并固定;然后是壳聚糖季铵盐发挥抑菌性能.

### 参考文献:

- [1] Nathan C. *Nature*, 2004, **431**(7011): 899-902.
- [2] Bajpai S K, Mohan Y M, Bajpai M, *et al.* *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2007, **7**(9):2994-3010.
- [3] Morales-Bonilla P, Perez-Cardena A, Quintero-Marmol E, *et al.* *Hereroatom Chem.*, 2006, **17**(4):254-260.
- [4] Tripathi S, Mehrotra G K, Dutta P K. *E-polymers*, 2008(**93**): 1-7.
- [5] Rhim J W. *Food Sci. Biotechnol.*, 2007, **16**(5): 691-709.
- [6] Guo T, Ma Y L, Guo P. *Vet. Microbiol.*, 2005, **105**(2): 113-122.
- [7] Hong S I, Rhim J W. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2008,**8**(11): 5818-5825.
- [8] 夏枚生,胡彩虹,徐勇,等(XIA Mei-Sheng, *et al.*). *无机材料学报*(*Journal of Inorganic Materials*), 2007, **22**(4): 652-656.
- [9] Hu C H, Xu Y, Xia M S. *Aquacult. Nutr.*, 2008,**14**(3): 281-289.
- [10] Wang X Y, Du Y M, Yang J H. *Polymer*, 2006, **47**(19): 6738-6744.
- [11] Loubaki E, Qurevitch M, Siesic S. *Eur. Polym. J.*, 1991, **27**(3): 311-317.
- [12] Wang X Y, Pei X F, Du Y M, *et al.* *Nanotechnology*, 2008, **19**(37):375102.
- [13] Rhim J W, Hong S I, Park H M. *J. Agri. Food Chem.*, 2006, **54**(16): 5814-5822.
- [14] Liu H, Du Y M. *Int. J. Food Microbiol.*, 2004, **95**(2): 147-155.
- [15] Rabea E I, Badawy M E T, Stevens C V. *Biomacromolecules*, 2003, **4**(6):1457-1465.
- [16] Helander I M, Nurmiaho-Lassila E L, Ahvenainen R. *Int. J. Food Microbiol.*, 2001,**71**(2/3): 235-244.
- [17] Liu H, Du Y M. *Carbohydr. Polym.*, 2004, **56**(2): 243-250.
- [18] Qin C Q, Xiao Q, Li H R. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2004, **34**(1/2): 121-126.