

# 壳聚糖在纺织品抗菌整理中的研究进展

耿佃东,马艳丽,刘茜,杨娜,钱如山

(上海工程技术大学服装学院,上海 201620)

**摘要:**针对壳聚糖在纺织品抗菌整理中的应用,详细阐述了壳聚糖的抗菌机理,以及壳聚糖的脱乙酰度、分子量、浓度和溶液 pH 值对其抗菌性的影响,并分析了产生这些影响的原因,归纳总结了壳聚糖抗菌整理的优缺点,并对未来壳聚糖的发展应用进行了展望。

**关键词:**抗菌剂;壳聚糖;抗菌整理;影响因素

## Research Progress on Chitosan for Antibacterial Finishing of Textiles

GENG Dian-dong, MA Yan-li, LIU Qian, YANG Na, QIAN Ru-shan

(College of Fashion, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620)

**Abstract:** This paper focuses on the application of chitosan for antibacterial finishing of textiles. It explores the antibacterial mechanism of chitosan. The factors which affect antibacterial property are degree of deacetylation, molecular weight, concentration and solution's pH value of chitosan. And the reasons are given. The advantages and disadvantages for chitosan antibacterial property are summarized. It also prospects the development of chitosan in the future.

**Key words:** antibacterial agent; chitosan; antibacterial finishing; factors

## 1 引言

随着生活水平的提高,人们的健康环保意识不断加强,在注重服装美观、舒适性的同时,对其卫生保健功能提出了更高的要求。而传统的纺织品是微生物附着、繁殖和传播的良好介质,故很有必要进行抗菌整理来提高对人体的健康防护。在众多的抗菌整理剂中,壳聚糖作为一种绿色环保材料脱颖而出,它资源丰富,具有吸湿透气、反应活性高、生物可降解性、吸附性、广谱抗菌性和安全无毒等优良特性<sup>[1]</sup>,人们常用壳聚糖开发环保、无毒、广谱抗菌、低成本、穿着舒适的抗菌织物。本文对壳聚糖在纺织品抗菌整理中的研究和应用进行了概述,并对其未来的发展进行了展望。

## 2 抗菌剂的分类

抗菌剂是指对微生物(细菌、真菌、霉菌等)保持敏感状态,并在一定的时间内能抑制它们的生长繁

殖甚至将其杀死,从而把它们数量控制在一定水平以下的活性制剂<sup>[2]</sup>。抗菌剂的研究很早便引起了人们的重视,不同的抗菌剂其结构组成、抗菌机理以及制剂来源各不相同,根据这些性质,可以将抗菌剂分为:无机抗菌剂、有机抗菌剂以及天然抗菌剂<sup>[3]</sup>。

### 2.1 无机抗菌剂

无机抗菌材料在 20 世纪 80 年代逐渐发展起来,因其具有耐热、安全、高效等诸多优点一度被人们广泛使用。根据抗菌机理可以将无机抗菌剂分为金属离子型抗菌剂和光催化抗菌剂。

(1)金属元素抗菌剂主要是由金属离子  $Ag^+$ 、 $Hg^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  等以及它们的化合物构成,通过与搭载它们的多孔载体(沸石、硅、磷灰石等)一起形成抗菌材料<sup>[4]</sup>。其中以银系为代表的抗菌剂抗菌效果最好,它的抗菌效果约为锌的 1000 倍,目前已得到广泛应用。

(2)光催化抗菌剂主要包括  $TiO_2$ 、 $ZnO$ 、 $Fe_2O_3$  等无机氧化物,这些材料在光的照射下通过电子或空穴

收稿日期:2013-10-21

作者简介:耿佃东(1991-),上海工程技术大学服装学院,本科在读。

的迁移,释放能量,形成具有氧化或还原性质的物质,从而使细菌的细胞核被氧化或还原分解。 $\text{TiO}_2$ 经过实践证明具有高效稳定的抗菌效果,相对于其他光催化抗菌剂而言,具有更高的活性,并且对人体健康没有影响,目前已被广泛应用到诸多领域。

## 2.2 有机抗菌剂

有机抗菌剂是最早投入使用的一类抗菌剂,这类抗菌剂抗菌效果好、种类丰富、加工方便,但也存在着稳定性差、耐热性差、毒性大等致命的缺点。常使用的有机抗菌剂主要包括季铵盐类、有机硅季铵盐类、胍类以及卤胺化合物<sup>[9]</sup>。

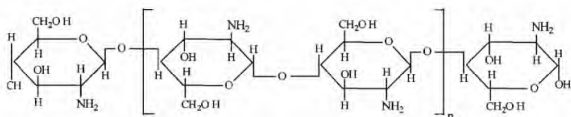
## 2.3 天然抗菌剂

随着人们环保意识的增强,天然抗菌剂越来越引起人们的关注。天然抗菌剂从动物中提取的主要有甲壳质和昆虫抗菌性蛋白质等,从植物中提取的主要有黄芩、艾蒿、芦荟等。其中应用较广泛的为壳聚糖,它是甲壳素脱乙酰化的产物,主要来源于虾壳、蟹壳、贝壳,其资源丰富,具有吸湿透气、反应活性高、生物可降解性、吸附性、光谱抗菌性和安全无毒等优良特性<sup>[6]</sup>,已被应用到生活的众多领域,成为当今抗菌剂研究的热点。

# 3 壳聚糖在抗菌整理方面的研究

## 3.1 壳聚糖的抗菌机理

壳聚糖是迄今为止发现的唯一天然碱性多糖,是甲壳素脱乙酰化的产物,化学名称为(1-4)-2-氨基-2-脱氧- $\beta$ -D-葡萄糖,因甲壳素广泛存在于虾、蟹以及海藻等生物体中,可以说壳聚糖在自然界的储量非常丰富,是仅次于纤维素的第二大天然高分子。壳聚糖的结构式为<sup>[7]</sup>:



可以看出壳聚糖的分子结构与纤维素类似,都有大量-OH和氢键,唯一的区别是在每一个吡喃糖环的C2位置上二者的基团不同:壳聚糖是 $-\text{NH}_2$ ,而纤维素是 $-\text{OH}$ 。这表明纤维素织物与壳聚糖具有很好的相似相容性,壳聚糖能通过氢键与纤维素纤维很好的结合,因此常用于棉织物的抗菌整理。

壳聚糖的抗菌机理很多,从目前的研究结果看主要有以下几种可能:①分子量小于5万的壳聚糖进入微生物的细胞内部,与细胞内带负电的物质结合,使细胞的代谢受到影响,导致细菌死亡<sup>[8]</sup>。②大分子的壳聚糖吸附在细菌表面形成一层高分子膜,阻止营养物质向细胞内运输,从而起到杀菌和抑菌作用<sup>[9]</sup>。③在酸性条件下,壳聚糖上的活性 $-\text{NH}_2$ 易与 $\text{H}^+$ 结合成 $-\text{NH}_3^+$ 阳离子,而细菌的细胞壁、细胞膜、细胞质与细胞核均带有负电荷,当细菌与壳聚糖接触时,在电场力的作用下, $-\text{NH}_3^+$ 会与细菌结合在一起,抑制了细菌的正常呼吸机能,并使细菌的新陈代谢紊乱,导致细菌死亡<sup>[10-11]</sup>。

## 3.2 壳聚糖属性对其抗菌性能的影响

壳聚糖的脱乙酰度、分子量、浓度以及溶液的pH值等属性会对它的抗菌性能产生影响。

3.2.1 脱乙酰度对抗菌性的影响 壳聚糖的脱乙酰度对其抗菌性影响较大。大多数研究认为,壳聚糖的抗菌效果是随着脱乙酰度的增加而提高的,这是由于壳聚糖在酸性溶剂中将游离出 $-\text{NH}_2$ ,这些 $-\text{NH}_2$ 与 $\text{H}^+$ 结合成 $-\text{NH}_3^+$ ,这些带正电的 $-\text{NH}_3^+$ 会与带负电的细胞膜、蛋白质、DNA以及RNA结合导致微生物死亡,可以说游离的 $-\text{NH}_2$ 是壳聚糖的抗菌活性因子。当壳聚糖的脱乙酰度提高时,壳聚糖在溶剂中游离的 $-\text{NH}_2$ 就越多,其抗菌作用增加。吴刚等<sup>[12]</sup>通过用不同脱乙酰度的壳聚糖对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、沙门氏菌、黑曲菌进行试验,结果表明,壳聚糖的抗菌效果随着脱乙酰度的增加而提高,当脱乙酰度为90%时,壳聚糖的抗菌效果最好。王建刚等<sup>[13]</sup>对四种分子量相近(约为50万)但脱乙酰度不同的壳聚糖分别对大肠杆菌和枯草杆菌进行抗菌实验,结果表明,当壳聚糖脱乙酰度从68%上升到95.66%时,大肠杆菌的抗菌率由61.34%升高到85.23%,枯草杆菌从32.67%升高到82.95%,证明了随着脱乙酰度增加,壳聚糖的抗菌效果随之提高。

然而,吴小勇等<sup>[14-15]</sup>发现,在相同试验条件下,分子量相近、脱乙酰度不同的3种壳聚糖对4种不同的细菌(葡萄球菌、枯草杆菌、大肠杆菌、假单胞菌)均有较强的抑菌作用,相互之间没有显著差异。因此,关于脱乙酰度对壳聚糖抗菌性能的影响有待进

一步研究。

3.2.2 分子量对抗菌性的影响 壳聚糖的分子量是影响其抗菌性的重要因素之一。目前人们对于分子量如何影响壳聚糖的抗菌效果还没有统一的想法,以代表革兰氏阳性菌的金黄色葡萄球菌和代表革兰氏阴性菌大肠杆菌为例,冯小强等<sup>[10]</sup>通过对6种不同分子量的壳聚糖对常见金黄色葡萄球菌、大肠杆菌的抑菌活性试验表明,低分子量壳聚糖的抑菌活性要强于高分子量壳聚糖的抑菌活性,尤其是对于革兰氏阴性菌大肠杆菌更为明显。孙海香等<sup>[17]</sup>就几种不同平均分子量的壳聚糖对大肠杆菌 K88 做了抑菌活性研究,试验结果同样说明:对于大肠杆菌,相对分子质量小的壳聚糖的抑菌作用要优于相对分子质量高的壳聚糖。产生这种差异的原因在于革兰氏阴性菌细胞壁较薄,抑菌的方式主要是基于小分子壳聚糖渗透进入到菌体细胞内,引起其絮凝,从而影响其繁育或将其杀灭;而革兰氏阳性菌细胞壁稍厚,抑菌方式主要是大分子的壳聚糖吸附在微生物细胞表面并成膜,阻止营养物质通过细胞膜,从而导致细菌死亡。因此小分子的壳聚糖能渗透到细菌体内,与细胞内带负电的物质结合,使细胞的正常生理功能受到影响,抑制细菌繁殖,致其死亡。

然而,也有研究者有不同的看法,胡瑛等<sup>[18]</sup>通过6种不同分子量的壳聚糖对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌试验表明,随着分子量的升高抑菌活性先升高后降低。这是因为大分子量的壳聚糖成膜性较好,能在细胞表面形成足够致密的膜以阻止细菌的营养输入,但分子质量过大,壳聚糖分子链的卷曲和缠结程度增加,使部分  $-NH_2$  被包埋在大分子中,影响了其对细菌的吸附和反应能力<sup>[19]</sup>。因此,中等分子质量的壳聚糖则发挥了更好的抑菌活性。

3.2.3 浓度对抗菌性的影响 关于壳聚糖浓度对其抗菌性的影响,普遍认为抗菌效果随着浓度的增加而增强。邵荣等<sup>[20]</sup>以金黄色葡萄球菌为试验菌种,并接种到含一定量的壳聚糖的液体培养基中,通过测定光密度值研究了浓度对壳聚糖抗菌性的影响,结果表明:壳聚糖的浓度越高,对金黄色葡萄球菌的抗菌效果越好。郑连英等<sup>[21]</sup>也通过对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌实验发现,随着壳聚糖浓度的增

加,壳聚糖的抗菌效果逐渐增强。这是由于当壳聚糖的浓度增加时,溶液中的  $-NH_2$  的浓度也增加,而  $-NH_2$  是壳聚糖的重要抗菌因子,所以表现出抗菌效果的加强。王建刚等<sup>[22]</sup>认为在壳聚糖对织物进行整理时,随着壳聚糖浓度的逐渐增大,抗菌性先升高后稍微降低,这是因为当壳聚糖浓度较小时,黏度也较小,容易渗透进入织物内部,与织物相结合,而当壳聚糖的浓度较大时,它的黏度也变大,不易进入到织物内部,大多黏附在织物的表面,使织物手感变硬,颜色发黄,耐洗涤性变差。

3.2.4 溶液 pH 值对抗菌性的影响 总体来说,壳聚糖的抗菌活性与溶液的 pH 值呈反比关系<sup>[23]</sup>,即溶液的 pH 值越大,则壳聚糖的抗菌效果越差。冯小强等<sup>[24]</sup>研究认为随着 pH 值的降低,壳聚糖的正电荷增加,导致了抑菌活性的增加。这是因为随着溶液 pH 值的增加,壳聚糖的溶解性和质子化程度减弱,抗菌因子  $-NH_3^+$  减少,抗菌效果下降;而当溶液的 pH 值降低时,溶液中  $-NH_3^+$  增加,细菌间的胶合程度加强,抗菌效果提高,尤其当溶液 pH 值小于 6 时,壳聚糖具有显著的抗菌效果。杨冬芝等<sup>[25]</sup>以大肠杆菌为实验菌种,研究了溶液 pH 值对壳聚糖抗菌活性的影响,结果表明:随着溶剂 pH 值的增加,壳聚糖的抗菌活性先稍微增加,后明显下降,并且在溶剂 pH 值为 6.5 时,壳聚糖的抗菌活性最强。这也说明当溶液的 pH 值过低时,壳聚糖的抗菌活性也会受到抑制。这是因为溶液的 pH 值较低时,会有一些量的  $H^+$  吸附在细胞表面,从而有一定量的壳聚糖失去了抑菌作用位点<sup>[26]</sup>,削弱了抑菌活性,且酸性太高,对纤维素类织物的强力损伤较为严重,使织物失去了最基本的使用性能。酸性条件下壳聚糖的抑菌活性要优于碱性条件,溶液 pH 值过低或过高,壳聚糖的抑菌活性均会受到抑制,只有在适当的酸性范围内,壳聚糖才具有良好的抑菌活性。

## 4 展 望

壳聚糖因具有优异的广谱抗菌性,同时具有吸湿透气、可降解性、生物活性、成膜性、螯合性以及酶固定化作用等特性,加之其资源丰富、无毒、无污染,已广泛应用于织物的抗菌整理中。但壳聚糖类抗菌

剂属于非溶出性,只能抑制纤维本身有害细菌的生成,难以对已感染的皮肤或非接触性部位产生杀菌作用,并且壳聚糖对革兰氏阴性菌的抗菌效果不佳。虽然壳聚糖单独作为抗菌剂的研究较多,但壳聚糖本身存在的缺点难以解决。目前,将壳聚糖与  $\text{Ag}^+$  复合,使壳聚糖作为载体与  $\text{Ag}^+$  进行稳定的螯合,从而使  $\text{Ag}^+$  与织物牢固的结合起来,起到长久的抗菌作用,已成为现在研究的热点。这是因为在无机抗菌剂中,  $\text{Ag}^+$  具有广谱杀菌性,对人体低毒,特别是在伤口的愈合方面起到很大的作用,它不仅能杀灭伤口已感染的细菌,而且能够从细菌尸体里游离出来继续与其它细菌接触并发挥作用,因而其抗菌性持久。但应注意的是在空气中不稳定,易氧化发黑,影响织物外观,这需要想办法加以克服。

### 参考文献:

- [1] 许云辉,陈宇岳,林红.壳聚糖整理棉针织物的抗菌性能.印染[J],2004,30(18):1~3.
- [2] 夏金兰,王春,刘新星.抗菌剂及其抗菌机理.中南大学学报(自然科学版)[J],2004,35(1):31~37.
- [3] 郭登峰,郭腊梅.纺织品抗菌整理现状及发展趋势.广西纺织科技[J],2006,35(3):38~41.
- [4] 王小健,乔学亮,陈建国,王洪水等.无机抗菌剂的研究现状及发展现状.陶瓷学报[J],2003,24(4):239~244.
- [5] 张葵花,林松柏,谭绍早.有机抗菌剂的研究现状及发展趋势.涂料工业[J],2005,35(5):45~48.
- [6] Majeti N.V. Ravi Kumar. A Review of Chitin and Chitosan Applications Reactive & Functional Polymers [J],2000(46):1~27.
- [7] 汪玉庭,刘玉红,张淑琴.甲壳素-壳聚糖的化学改性及其衍生物应用研究进展.功能高分子学报[J],2002,15(1):107~114.
- [8] 吕海宁.壳聚糖及其季铵盐在纺织品抗菌方面的应用.染整技术[J],2005,27(9):5~7.
- [9] 李梅,王庆瑞.抗菌材料的发展及其应用.化工新型材料[J],1998,(5):8~11.
- [10] 周俊,郭舜芝,吴湘江等.一种含壳聚糖的有机硅纺织柔软剂的研制.有机硅材料[J].2004,18(3):13~15.
- [11] ZHENG Lianying,ZHU Jiangfeng,SUN Kunshan.Antimicrobial Activity of Chitosan.Materials Science & Engineering[J],2000,18(2):22~24.
- [12] 吴刚,夏文水,刘静娜.壳聚糖结构对抗菌性能的影响.食品工业科技[J],2005,26(5):53~57.
- [13] 王建刚,马洪月,王亚丽等.棉织物的抗菌整理.长春工业大学学报(自然科学版)[J],2005,26(3):200~202.
- [14] 吴小勇,曾庆孝,莫少芳等.几种壳聚糖的抑菌性能.食品与发酵工业[J],2005,31(2):18~21.
- [15] 吴小勇,曾庆孝,莫少芳等.不同脱乙酰度和分子质量的壳聚糖的抑菌性能.华南理工大学学报(自然科学版)[J],2006,34(3):58~62.
- [16] 冯小强,杨声,李小芳等.不同分子量壳聚糖对五种常见菌的抑制作用研究.天然产物研究与开发[J],2008,20:335~338.
- [17] 孙海香,宋保强,夏枚生等.不同相对分子质量的壳聚糖对大肠杆菌 K88 的抑制作用.中国畜牧杂志[J],2005,41(7):30~32.
- [18] 胡瑛,杜予民,刘慧.壳聚糖抗菌性与分子量和环境介质相关性研究.分析科学学报[J],2003,19(4):305~308.
- [19] Hong kgoo NO,Na Young Park,Shin Ho Lee,etal. Antibacterial Activity of Chitosans and Chitosan Oligomers with Different Molecular Weights. International Journal of Food Microbiology[J],2002,5(74): 65~72.
- [20] 邵荣,许琦,余晓红等.壳聚糖抗菌性能的研究.食品科学[J],2007,28(9):121~124.
- [21] 郑连英,朱江峰,孙昆山.壳聚糖的抗菌性能的研究.材料科学与工程[J],2000,18(2):22~24.
- [22] 王建刚,马洪月,王亚丽等.棉织物的抗菌整理.长春工业大学学报(自然科学版)[J],2005,26(3):200~202.
- [23] 刘伦杰,吴大洋,汪涛.壳聚糖的抗菌性研究进展与抗菌纺织品开发.纺织学报[J],2010,31(7):145~149.
- [24] 冯小强,杨声,王廷璞等.不同分子量壳聚糖对大肠杆菌抑制作用规律及其机理探讨.中国酿造[J],2007,(12):16~19.
- [25] 杨冬芝,刘晓非,李治等.壳聚糖抗菌活性的影响因素.应用化学[J],2000,17(6):598~601.
- [26] 王月慧,余雄伟,徐远阳等.壳聚糖抑菌作用位点的研究.食品科学[J],2012,33(13):92~95.